



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Wyznaczenie własności molekularnych w stanach wzbudzonych oraz w układach skoniugowanych

Author: Piotr Zerzucha

Citation style: Zerzucha Piotr. (2010). Wyznaczenie własności molekularnych w stanach wzbudzonych oraz w układach skoniugowanych . Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki Fizyki i Chemii

Piotr Zerzucha

**Wyznaczanie własności molekularnych
w stanach wzbudzonych oraz w układach
skoniugowanych.**

Praca doktorska wykonana
w Zakładzie Chemii Teoretycznej
Instytutu Chemii pod kierunkiem
prof. dr hab. Stanisława Kucharskiego

Katowice 2010

Składam serdeczne podziękowania Panu profesorowi Stanisławowi Kucharskiemu za możliwość korzystania z jego szerokiej wiedzy i doświadczenia naukowego oraz Panu doktorowi Tadeuszowi Plucie i Pani doktor Monice Musiał za cenne rady w przygotowaniu niniejszej rozprawy doktorskiej.

Spis treści

1	Wstęp	19
2	Własności elektryczne	22
2.1	Momenty multipolowe	22
2.2	Indukowane własności elektryczne	25
3	Metody obliczeniowe	30
3.1	Metoda Hartree-Focka	30
3.2	Metoda sprzężonych klasterów	33
3.3	Metoda EOMCC	38
3.4	Metoda FSMRCC	41
3.5	Metoda DFT	46
4	Metody obliczania własności elektrycznych	50
4.1	Metoda sumy po stanach	50
4.2	Metoda propagatorów	51
4.3	Metoda analitycznego wyznaczania własności elektrycznych jako pochodnych energii	55
4.4	Metoda skończonego zaburzenia	57
5	Bazy funkcyjne	61
5.1	Charakterystyka baz funkcyjnych stosowanych w obliczeniach własności elektrycznych	61
5.2	Baza Pol oraz HyPol	62
5.3	Baza Z3Pol	64
5.4	Bazy aug-cc-pVXZ	64

6	Własności molekularne badanych cząsteczek	66
6.1	Fluorowódór, ozon	66
6.1.1	Geometria optymalna, częstość harmoniczna, energia wzbudzenia oraz własności elektryczne cząsteczki fluorowodoru	67
6.1.2	Geometria optymalna, częstość harmoniczna, energia wzbudzenia oraz własności elektryczne cząsteczki ozonu	80
6.2	Związki heterocykliczne: 1,3-cyklopentadien, pirol, furan, fosfol, tiofen	93
6.2.1	Własności elektryczne cząsteczki 1,3-cyklopentadienu	95
6.2.2	Własności elektryczne cząsteczki pirolu	101
6.2.3	Własności elektryczne cząsteczki furanu	108
6.2.4	Własności elektryczne cząsteczki fosfolu	114
6.2.5	Własności elektryczne cząsteczki tiofenu	123
6.3	Układy molekularne zawierające skoniugowany układ wiązań potrójnych	129
6.4	Etylen oraz jego acetylenowe i nitrylowe pochodne	140
7	Podsumowanie	146
	Dodatki	163
A		164
B		171
C		180
D		184
E		197
F		201
G		214
H		226
I		257

Spis tablic

2.1	Liczba niezależnych składowych elektrycznych momentów multipolowych w zależności od grupy symetrii punktowej układu.	24
2.2	Liczba niezależnych składowych tensorów polaryzowalności i hiperpolaryzowalności w zależności od grupy symetrii punktowej układu. . . .	29
5.1	Bazy funkcyjne - sposób kontrakcji oraz liczba funkcji bazy.	65
6.1	Optymalna długość wiązania (\AA) oraz częstość harmoniczna (cm^{-1}) stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ cząsteczki fluorowodoru.	68
6.2	Optymalna długość wiązania (\AA) oraz częstość harmoniczna (cm^{-1}) stanu wzbudzonego $B^1\Sigma^+$ cząsteczki fluorowodoru.	69
6.3	Wertykalna oraz adiabatyczna energia wzbudzenia (eV) dla stanu wzbudzonego $B^1\Sigma^+$ cząsteczki fluorowodoru.	71
6.4	Geometria optymalna (\AA) stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru, obliczona w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ.	73
6.5	Częstość harmoniczna (cm^{-1}) stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru, obliczona w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ.	74
6.6	Wertykalna energia (eV) przejścia elektronowego do stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru, obliczona w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ.	75
6.7	Adiabatyczna energia (eV) przejścia elektronowego do stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru, obliczona w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ.	76
6.8	Własności elektryczne (j.at.) w stanie podstawowym cząsteczki fluorowodoru, obliczone w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ.	78

6.9	Własności elektryczne (j.at.) w stanach $X^1\Sigma^+$ oraz $B^1\Sigma^+$ cząsteczki fluorowodoru.	79
6.10	Geometria optymalna ($R(\text{\AA}), \theta(^{\circ})$), oraz częstości harmoniczne (cm^{-1}) stanu podstawowego cząsteczki ozonu obliczone metodą CCSDT.	81
6.11	Geometria optymalna ($R(\text{\AA}), \theta(^{\circ})$) singletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczona w bazie funkcyjnej Pol.	83
6.12	Geometria optymalna ($R(\text{\AA}), \theta(^{\circ})$) trypletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczona w bazie funkcyjnej Pol.	84
6.13	Częstości harmoniczne (cm^{-1}) singletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczone w bazie funkcyjnej Pol.	85
6.14	Częstości harmoniczne (cm^{-1}) trypletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczone w bazie funkcyjnej Pol.	85
6.15	Wertykalna (T_v) i adiabatyczna (T_e) energia (eV) przejścia elektronowego do singletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczona w bazie funkcyjnej Pol.	86
6.16	Wertykalna (T_v) i adiabatyczna (T_e) energia (eV) przejścia elektronowego do trypletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczona w bazie funkcyjnej Pol.	88
6.17	Własności elektryczne (j.at.) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym, obliczone w bazie funkcyjnej HyPol.	90
6.18	Różnice energii pomiędzy strukturą nieplanarną i planarną cząsteczki fosfolu uzyskane w bazie funkcyjnej aug-cc-pVTZ. Wyniki w $[kJ \cdot mol^{-1}]$	94
6.19	Moment dipolowy cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych.	96
6.20	Polaryzowalność dipolowa cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych.	98
6.21	Pierwsza hiperpolaryzowalność cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych.	99
6.22	Druga hiperpolaryzowalność cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych.	100
6.23	Moment dipolowy cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.	102

6.24 Polaryzowalność dipolowa cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.	103
6.25 Pierwsza hiperpolaryzowalność cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.	105
6.26 Druga hiperpolaryzowalność cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.	106
6.27 Moment dipolowy cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.	109
6.28 Polaryzowalność dipolowa cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.	110
6.29 Pierwsza hiperpolaryzowalność cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.	112
6.30 Druga hiperpolaryzowalność cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.	113
6.31 Moment dipolowy cząsteczki fosfolu. Wyniki w jednostkach atomowych.	115
6.32 Moment dipolowy cząsteczki fosfolu _{cs} . Wyniki w jednostkach atomowych.	116
6.33 Polaryzowalność dipolowa cząsteczki fosfolu. Wyniki w jednostkach atomowych.	117
6.34 Polaryzowalność dipolowa cząsteczki fosfolu _{cs} . Wyniki w jednostkach atomowych.	118
6.35 Pierwsza hiperpolaryzowalność cząsteczki fosfolu. Wyniki w jednostkach atomowych.	119
6.36 Pierwsza hiperpolaryzowalność cząsteczki fosfolu _{cs} . Wyniki w jednostkach atomowych.	120
6.37 Druga hiperpolaryzowalność cząsteczki fosfolu. Wyniki w jednostkach atomowych.	121
6.38 Druga hiperpolaryzowalność cząsteczki fosfolu _{cs} . Wyniki w jednostkach atomowych.	122
6.39 Moment dipolowy cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.	124
6.40 Polaryzowalność dipolowa cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.	125

6.41	Pierwsza hiperpolaryzowaność cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.	126
6.42	Druga hiperpolaryzowaność cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.	128
6.43	Moment kwadrupolowy cząsteczek H_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych momentu kwadrupolowego.	130
6.44	Moment kwadrupolowy cząsteczek N_2C_{2n} oraz P_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych momentu kwadrupolowego.	131
6.45	Składowa podłużna (α_{zz}) polaryzowalności dipolowej cząsteczek H_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych polaryzowalności dipolowej.	132
6.46	Składowa podłużna (α_{zz}) polaryzowalności dipolowej cząsteczek N_2C_{2n} oraz P_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych polaryzowalności dipolowej.	132
6.47	Składowa podłużna (γ_{zzzz}) drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczek H_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych drugiej hiperpolaryzowalności, ($\gamma * 10^4$).	136
6.48	Składowa podłużna (γ_{zzzz}) drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczek N_2C_{2n} oraz P_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych polaryzowalności dipolowej.	137
A.1	Optymalna długość wiązania (\AA), oraz częstość harmoniczna (cm^{-1}) cząsteczki fluorowodoru w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.	165
A.2	Wertykalna (T_v) i adiabatyczna (T_e) energia (eV) wzbudzenia cząsteczki fluorowodoru.	166
A.3	Moment dipolowy ($j.at.$) cząsteczki fluorowodoru w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.	167
A.4	Składowe α_{xx} , α_{yy} oraz α_{zz} polaryzowalności dipolowej ($j.at.$) cząsteczki fluorowodoru w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.	168
A.5	Składowe α_{xx} , α_{yy} oraz α_{zz} polaryzowalności dipolowej ($j.at.$) cząsteczki fluorowodoru w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.	169

A.6	Wartość średnia oraz anizotropia polaryzowalności dipolowej (<i>j.at.</i>) cząsteczki fluorowodoru w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.	170
B.1	Geometria optymalna ($R(\text{\AA})$, $\theta(^{\circ})$) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.	172
B.2	Częstości harmoniczne (cm^{-1}) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.	173
B.3	Częstości harmoniczne (cm^{-1}) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.	174
B.4	Wertykalna (T_v) i adiabatyczna (T_e) energia (eV) wzbudzenia cząsteczki ozonu.	175
B.5	Moment dipolowy (<i>j.at.</i>) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.	176
B.6	Składowe α_{xx} , α_{yy} oraz α_{zz} polaryzowalności dipolowej (<i>j.at.</i>) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych. . . .	177
B.7	Składowe α_{xx} , α_{yy} oraz α_{zz} polaryzowalności dipolowej (<i>j.at.</i>) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych. . . .	178
B.8	Wartość średnia oraz anizotropia polaryzowalności dipolowej (<i>j.at.</i>) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych. .	179
C.1	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce 1,3-cyklopentadienu ^a	182
C.2	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce pirolu ^a	182
C.3	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce furanu ^a	182
C.4	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce fosfolu (C_{2v}) ^a	183
C.5	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce fosfolu (C_s) ^a	183
C.6	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce tiofenu ^a	183
D.1	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych. . .	185
D.2	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych. . . .	186

D.3	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.	187
D.4	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.	188
D.5	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.	189
D.6	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.	190
D.7	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki fosfolu (C_{2v}). Wyniki w jednostkach atomowych.	191
D.8	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki fosfolu (C_{2v}). Wyniki w jednostkach atomowych.	192
D.9	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki fosfolu (C_s). Wyniki w jednostkach atomowych.	193
D.10	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki fosfolu (C_s). Wyniki w jednostkach atomowych.	194
D.11	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.	195
D.12	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.	196
E.1	Długości wiązań (\AA) w cząsteczkach $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie 6-31G.	198
E.2	Długości wiązań (\AA) w cząsteczkach $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie 6-31G.	199
E.3	Długości wiązań (\AA) w cząsteczkach $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie 6-31G.	200
F.1	Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą SCF w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$. . .	202
F.2	Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą SCF w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	202

F.3	Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	203
F.4	Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	203
F.5	Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	204
F.6	Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	204
F.7	Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą CCSD w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$. . .	205
F.8	Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą CCSD w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	205
F.9	Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą SCF w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$. . .	206
F.10	Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą SCF w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	206
F.11	Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	207
F.12	Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	207
F.13	Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	208
F.14	Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	208

F.15	Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą CCSD w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$. . .	209
F.16	Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą CCSD w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	209
F.17	Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą SCF w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$. . .	210
F.18	Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą SCF w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	210
F.19	Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	211
F.20	Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	211
F.21	Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	212
F.22	Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	212
F.23	Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą CCSD w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$. . .	213
F.24	Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą CCSD w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$	213
G.1	Długości wiązań oraz kąty walencyjne w cząsteczce etylenu obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	218
G.2	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce acetyloetylenu obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	218
G.3	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce gem-diacetyloetylenu obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	218

G.4	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce cis-diacetyloetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	219
G.5	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce trans-diacetyloetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	219
G.6	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce triacetyloetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	220
G.7	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce tetraacetyloetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	220
G.8	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce cyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	221
G.9	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce gem-dicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	221
G.10	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce cis-dicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	222
G.11	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce trans-dicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	222
G.12	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce tricyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	222
G.13	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce tetracyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	223
G.14	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce acetylotricyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	223
G.15	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce gem-diacetylodicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	224
G.16	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce cis-diacetylodicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	224
G.17	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce trans-diacetylodicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	225
G.18	Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce triacetylocyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.	225

H.1	Własności elektryczne cząsteczki etylenu. Wyniki w jednostkach atomowych.	227
H.2	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki acetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	228
H.3	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki acetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	229
H.4	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki gem-diacetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych. .	230
H.5	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki gem-diacetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych. . . .	231
H.6	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki cis-diacetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych. . .	232
H.7	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki cis-diacetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	233
H.8	Własności elektryczne cząsteczki trans-diacetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	234
H.9	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki triacetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych. . . .	235
H.10	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki triacetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	236
H.11	Własności elektryczne cząsteczki tetraacetyloetyleny (TEE). Wyniki w jednostkach atomowych.	237
H.12	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki cyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	238
H.13	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki cyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	239
H.14	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki gem-dicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych. .	240
H.15	Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowalność) cząsteczki gem-dicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych. . . .	241
H.16	Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki cis-dicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych. . .	242

H.17 Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki cis-dicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	243
H.18 Własności elektryczne cząsteczki trans-dicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	244
H.19 Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki tricyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	245
H.20 Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki tricyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	246
H.21 Własności elektryczne cząsteczki tetracyjanoetyleny (TCNE). Wyniki w jednostkach atomowych.	247
H.22 Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki acetylotricyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	248
H.23 Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki acetylotricyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	249
H.24 Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki gem-diacetylodicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	250
H.25 Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki gem-diacetylodicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	251
H.26 Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki cis-diacetylodicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	252
H.27 Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki cis-diacetylodicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	253
H.28 Własności elektryczne cząsteczki trans-diacetylodicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	254
H.29 Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki triacetylocyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	255
H.30 Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki triacetylocyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.	256

I.1	Przeliczenie jednostek układu jednostek atomowych na jednostki układu	
	SI	257

Spis rysunków

6.1	Struktury badanych związków heterocyklicznych.	93
6.2	Zależność składowej podłużnej polaryzowalności dipolowej (α_{zz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu H_2C_{2n} . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.	133
6.3	Zależność składowej podłużnej polaryzowalności dipolowej (α_{zz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu N_2C_{2n} . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.	134
6.4	Zależność składowej podłużnej polaryzowalności dipolowej (α_{zz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu P_2C_{2n} . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.	134
6.5	Zależność składowej podłużnej polaryzowalności dipolowej (α_{zz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu dla szeregów: H_2C_{2n} , N_2C_{2n} oraz P_2C_{2n} . Rezultaty uzyskane metodą CCSD w bazy funkcyjnej Z3Pol. .	135
6.6	Zależność składowej podłużnej drugiej hiperpolaryzowalności (γ_{zzzz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu H_2C_n . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.	137
6.7	Zależność składowej podłużnej drugiej hiperpolaryzowalności (γ_{zzzz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu N_2C_n . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.	138
6.8	Zależność składowej podłużnej drugiej hiperpolaryzowalności (γ_{zzzz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu P_2C_n . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.	138
6.9	Zależność składowej podłużnej drugiej hiperpolaryzowalności (γ_{zzzz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu dla szeregów: H_2C_n , N_2C_n oraz P_2C_n . Rezultaty uzyskane metodą CCSD w bazy funkcyjnej Z3Pol.	139

6.10	Wartość średnia polaryzowalności dipolowej ($\bar{\alpha}$) cząsteczek z szeregu etylen-TEE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol.	141
6.11	Wartość średnia drugiej hiperpolaryzowalności ($\bar{\gamma}$) cząsteczek z szeregu etylen-TEE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol.	142
6.12	Wartość średnia polaryzowalności dipolowej (α_r) cząsteczek z szeregu etylen-TCNE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol.	142
6.13	Wartość średnia drugiej hiperpolaryzowalności (γ_r) cząsteczek z szeregu etylen-TCNE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol. . .	143
6.14	Wartość średnia polaryzowalności dipolowej (α_r) cząsteczek z szeregu TCNE-TEE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol.	144
6.15	Wartość średnia drugiej hiperpolaryzowalności (γ_r) cząsteczek z szeregu TCNE-TEE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol. . .	144
C.1	Struktury badanych związków heterocyklicznych.	181
G.1	Struktury geometryczne: etylenu, acetyloetyleny, gem-diacetyloetyleny, cis-diacetyloetyleny, trans-diacetyloetylen oraz triacetyloetylen.	215
G.2	Struktury geometryczne: TEE, cyjanoetyleny, gem-dicyjanoetyleny, cis-dicyjanoetyleny, trans-dicyjanoetylen oraz tricyjanoetyleny	216
G.3	Struktury geometryczne: TCNE, acetylotricyjanoetyleny, gem-DCDAE, cis-DCDAE, trans-DCDAE oraz triacetylocyjanoetyleny.	217

Rozdział 1

Wstęp

Współczesne metody kwantowo-chemiczne pozwalają na bardzo dokładną charakterystykę cząsteczek chemicznych. Pełny opis molekuly wymaga obok znajomości energii także wyznaczenia własności elektrycznych i spektroskopowych. Niniejsza praca jest poświęcona obliczaniu własności molekularnych cząsteczek w stanie podstawowym i stanach wzbudzonych.

Charakterystyka stanów wzbudzonych wymaga wyznaczenia geometrii równowagowej oraz własności molekularnych takich jak: częstości harmoniczne, moment dipolowy czy też polaryzowalność dipolowo-dipolową. Wyniki obliczeń powyższych wielkości, dla dwóch molekuł: fluorowodoru oraz ozonu, zostaną przedstawione w tym opracowaniu. Cząsteczka HF to przykład prostego układu molekularnego, dla którego można uzyskać wyniki o bardzo wysokiej dokładności, przy zastosowaniu odpowiednio obszernych baz funkcyjnych. Molekuła ozonu z kolei stanowi przykład "trudnej" cząsteczki, która mimo swoich niewielkich rozmiarów stanowi wyzwanie dla chemii kwantowej. Ważnym argumentem w wyborze badanych cząsteczek stanowi fakt, że własności elektryczne większości ze stanów wzbudzonych fluorowodoru oraz ozonu, nie były dotychczas wyznaczone.

Molekularne własności elektryczne stanowią przedmiot badań współczesnej nauki jako element rozwoju nowoczesnych technologii wykorzystywanych między innymi w optyce, telekomunikacji, elektronice czy też diagnostyce medycznej [1–4]. Do opisu oddziaływań międzycząsteczkowych oraz zjawisk spektroskopowych konieczne jest wyznaczenie metodami eksperymentalnymi lub teoretycznymi: momentów multipolowych, polaryzowalności oraz własności elektrycznych wyższych rzędów [5–8].

Poznanie własności elektrycznych cząsteczek, stanowiących badany ośrodek, pozwala na wyznaczenie makroskopowych wielkości charakteryzujących dany układ, takich jak: polaryzacja elektryczna, podatność elektryczna, stała dielektryczna oraz współczynnik załamania światła.

Szczegółowe cele w odniesieniu do badań molekularnych własności elektrycznych cząsteczek w stanach podstawowych, koncentrują się na analizie wpływu różnego rodzaju zmian strukturalnych na wartość momentu dipolowego, polaryzowalności dipolowej oraz pierwszej i drugiej hiperpolaryzowalności. Przedmiotem obliczeń zostały cząsteczki: 1,3-cyklopentadienu oraz jego pochodne powstałe przez zastąpienie grupy metylenowej heteroatomem bądź grupą funkcyjną: $>NH$, $>PH$. Efekt zwiększenia liczby atomów węgla w łańcuchu alifatycznym oraz wpływ grup terminalnych na moment kwadрупольowy, tensor polaryzowalności dipolowo-dipolowej i tensor drugiej hiperpolaryzowalności zostanie wyznaczony dla cząsteczek oligoynów, zawierających od 2 do 22 atomów węgla w łańcuchu, oraz dla trzech grup terminalnych: $(\equiv C-H)$, $(-C \equiv N)$ i $(-C \equiv P)$. Przeprowadzone zostaną także obliczenia dla cząsteczki etylenu i jego pochodnych, powstałych przez zastąpienie atomów wodoru jedną z dwóch izoelektronowych grup funkcyjnych: $(-C \equiv C-H)$ oraz $(-C \equiv N)$, co pozwoli na ustalenie wpływu obecności oraz położenia grup acetylenowej i nitrylowej na molekularne własności elektryczne.

W badaniach zastosowane zostaną obliczeniowe metody chemii kwantowej oparte zarówno na funkcji falowej jak i teorii funkcjonałów gęstości. Metoda Hartree-Focka [9–13] stanowi punkt odniesienia dla metod uwzględniających korelację elektronową, które pozwalają na bardzo dokładne obliczenia własności elektrycznych. W niniejszej rozprawie efekty korelacji elektronowej zostały uwzględnione poprzez zastosowanie metody wielociałowego rachunku zaburzeń w drugim rzędzie MBPT2 (Many Body Perturbation Theory) [14–18] oraz metody sprzężonych klasterów (Coupled Cluster) [18–20] w wariantach CCSD [21], CCSD(T) [22, 23] i CCSDT [24]. W obliczeniach zastosowano również metodę DFT (Density Functional Theory) [25–27] oraz dwa funkcjonały: B3LYP [28, 29] i PBE0 [30, 31]. Własności molekularne stanów wzbudzonych obliczono stosując metodę EOM (Equation-Of-Motion) w dwóch wariantach EOM-CCSD [32–36] oraz EOM-CCSDT [37, 38]. Rezultaty obliczeń własności molekularnych cząsteczek w stanach wzbudzonych, uzyskane w oparciu o metodę EOM,

zostaną zweryfikowane metodą FSMRCC (Fock Space Multireference Coupled Cluster) [20, 39, 40] czyli wieloreferencyjnym wariantem metody sprzężonych klasterów opartym na przestrzeni Focka, stanowiącej state-of-the-art w charakterystyce stanów wzbudzonych molekuł.

Wyróżnikiem rozprawy jest zastosowanie w obliczeniach bardzo zaawansowanych metod wyznaczania własności molekularnych takich jak EOM-CCSDT oraz FSMRCCSDT. Obydwie metody zostały opracowane i zaprogramowane w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Śląskiego i stanowią obecnie najdokładniejsze narzędzia do opisu stanów wzbudzonych, niedostępne w pakietach komercyjnych.

Rozprawa składa się z ośmiu rozdziałów. Rozdział drugi zawiera charakterystykę molekularnych własności elektrycznych - momentów multipolowych, polaryzowalności oraz hiperpolaryzowalności. W rozdziale trzecim zwięźle przedstawiono metody kwantowo-chemiczne zastosowane w obliczeniach - metodę Hartree-Focka, sprzężonych klasterów (CC), równań ruchu (EOM), wieloreferencyjną metodę sprzężonych klasterów oparta na przestrzeni Focka oraz teorię funkcjonałów gęstości (DFT). Kolejna część rozprawy to charakterystyka metod stosowanych do wyznaczania własności elektrycznych, natomiast w rozdziale piątym przedstawiono opis baz funkcyjnych wykorzystanych w obliczeniach. Rozdział szósty zawiera rezultaty obliczeń, a w rozdziale siódmym zostały przedstawione wnioski.

Rozdział 2

Własności elektryczne

2.1 Momenty multipolowe

Układ, którego gęstość rozkładu ładunku elektrycznego nie jest zaburzona na skutek oddziaływania z innym układem, jak również ze względu na działające zewnętrzne zaburzenie, można scharakteryzować poprzez trwałe momenty multipolowe. Do momentów multipolowych zaliczamy: monopol elektryczny (całkowity ładunek elektryczny układu) - tensor rangi zerowej, dipol elektryczny (charakteryzujący liniowy rozkład ładunków elektrycznych) - tensor rangi pierwszej, kwadrupol elektryczny (określający powierzchniowy rozkład ładunków elektrycznych) - tensor rangi drugiej, oktupol elektryczny (charakteryzujący przestrzenny rozkład ładunków elektrycznych) - tensor rangi trzeciej, itd. Powyższe wielkości można zdefiniować za A. D. Buckinghamem [41, 42] jako całki po iloczynie gęstości elektronowej $\rho(r)$ oraz składowych tensora względem początku układu odniesienia:

monopol elektryczny

$$q = \int \rho(r) d\tau \quad (2.1)$$

dipol elektryczny

$$\mu_\alpha = \int \rho(r) r_\alpha d\tau, \quad (2.2)$$

kwadrupol elektryczny

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int \rho(r) (3r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) d\tau, \quad (2.3)$$

oktupol elektryczny

$$\Omega_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{6} \int \rho(r) [5r_\alpha r_\beta r_\gamma - r^2 (r_\alpha \delta_{\beta\gamma} + r_\beta \delta_{\alpha\gamma} + r_\gamma \delta_{\alpha\beta})] d\tau, \quad (2.4)$$

2^n -pol elektryczny

$$M_{\alpha\beta\gamma\dots\omega}^n = (-1)^n (n!)^{-1} \int \rho(r) r^{2n+1} \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \frac{\partial}{\partial r_\beta} \frac{\partial}{\partial r_\gamma} \dots \frac{\partial}{\partial r_\omega} \left(\frac{1}{r} \right) d\tau, \quad (2.5)$$

gdzie indeksy $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \omega$ odpowiadają współrzędnym kartezjańskim x, y, z , natomiast $\delta_{\alpha\beta}$ jest deltą Kroneckera. Analogiczne wyrażenia występują w elektrostatyce klasycznej, gdzie całkowanie po $\rho(r)$ zastępuje się sumowaniem po ładunkach punktowych występujących w układzie. Powyższe zależności pozwalają uzyskać wszystkie możliwe składowe danego momentu multipolowego, jednakże nie wszystkie z nich są niezależne. Trzy składowe momentu dipolowego są od siebie niezależne. Dla momentu kwadrupolowego, na skutek zależności $\Theta_{\alpha\beta} = \Theta_{\beta\alpha}$, następuje redukcja liczby niezależnych składowych z 9 do 6. Dodatkowym warunkiem obniżającym liczbę niezależnych składowych jest warunek bezśladowości tensora:

$$Tr\Theta = \sum_{\alpha} \Theta_{\alpha\alpha} = 0, \quad (2.6)$$

który eliminuje kolejną składową. Ostatecznie dla momentu kwadrupolowego można wyróżnić 5 niezależnych składowych.

$$\begin{bmatrix} \Theta_{\alpha\alpha} & \Theta_{\alpha\beta} & \Theta_{\alpha\gamma} \\ \Theta_{\beta\alpha} = \Theta_{\alpha\beta} & \Theta_{\beta\beta} & \Theta_{\beta\gamma} \\ \Theta_{\gamma\alpha} = \Theta_{\alpha\gamma} & \Theta_{\gamma\beta} = \Theta_{\beta\gamma} & \Theta_{\gamma\gamma} = -(\Theta_{\alpha\alpha} + \Theta_{\beta\beta}) \end{bmatrix}. \quad (2.7)$$

Tabela 2.1: Liczba niezależnych składowych elektrycznych momentów multipolowych w zależności od grupy symetrii punktowej układu.

symbol grupy punktowej	liczba niezależnych składowych			
	μ_α	$\Theta_{\alpha\beta}$	$\Omega_{\alpha\beta\gamma}$	$\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$
C_1	3	5	7	9
C_i	0	5	0	9
C_s	2	3	4	5
C_2	1	3	3	5
C_{2h}	0	3	0	5
C_{2v}	1	2	2	3
D_2	0	2	1	3
D_{2h}	0	2	0	3
C_4	1	1	1	3
C_{4h}	0	1	0	3
C_{4v}	1	1	1	2
D_{2d}	0	1	1	2
D_4	0	1	0	2
D_{4h}	0	1	0	2
C_3	1	1	3	3
C_{3v}	1	1	2	2
D_3	0	1	1	2
D_{3d}	0	1	0	2
C_{3h}	0	1	2	1
C_6	1	1	1	1
C_{6h}	0	1	0	1
D_{3h}	0	1	1	1
C_{6v}	1	1	1	1
D_6	0	1	0	1
D_{6h}	0	1	0	1
T	0	0	1	1
T_h	0	0	0	1
T_d	0	0	1	1
O	0	0	0	1
O_h	0	0	0	1
$C_{\infty v}$	1	1	1	1
$D_{\infty h}$	0	1	0	1
K_h	0	0	0	0

Analogiczną analizę można przeprowadzić dla kolejnych momentów multipolowych, która wykaże, że istnieje 7 niezależnych składowych momentu oktapolowego, 9 niezależnych składowych momentu heksadekapolowego itd. Maksymalną liczbę niezależnych składowych momentu multipolowego określa zależność $2n+1$, gdzie n oznacza rząd multipola. Liczbę tę można dodatkowo zredukować uwzględniając symetrię badanego układu, co przedstawiono w tabeli 2.1. Wartości momentów multipolowych, z wyjątkiem pierwszego niezerowego momentu, są zależne od wyboru układu odniesienia. Najczęściej stosowaną konwencją jest obliczanie wartości momentów multipolowych względem środka masy rozpatrywanego układu.

2.2 Indukowane własności elektryczne

Momenty multipolowe charakteryzujące niezaburzony rozkład ładunku elektrycznego można również zdefiniować jako pierwsze pochodne (wielkości pierwszego rzędu) energii zaburzonego układu po zaburzeniu i jego pochodnych:

$$E(F_\alpha, F_{\alpha\beta}, F_{\alpha\beta\gamma}, \dots) = E(0) - \left(\frac{\partial E}{\partial F_\alpha}\right)_0 F_\alpha - \frac{1}{3} \left(\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha\beta}}\right)_0 F_{\alpha\beta} - \frac{1}{15} \left(\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha\beta\gamma}}\right)_0 F_{\alpha\beta\gamma} - \dots \quad (2.8)$$

gdzie:

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial F_\alpha}\right)_0 = \mu_\alpha \text{ - moment dipolowy,}$$

$$-3 \left(\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha\beta}}\right)_0 = \Theta_{\alpha\beta} \text{ - moment kwadrupolowy,}$$

$$-15 \left(\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha\beta\gamma}}\right)_0 = \Omega_{\alpha\beta\gamma} \text{ - moment oktapolowy.}$$

Powyższy wzór przedstawia zależność energii układu zaburzonego od orientacji trwałych momentów multipolowych w działającym na ten układ polu elektrycznym F_α , gradientie pola elektrycznego $F_{\alpha\beta}$, drugiej pochodnej pola elektrycznego $F_{\alpha\beta\gamma}$ itd. We wzorze został pominięty znak sumowania, ponieważ zastosowano konwencję

polegającą na tym, że jeżeli dwukrotnie występuje dany indeks to sumuje się po tym indeksie. Konwencja ta będzie stosowana konsekwentnie w niniejszej pracy.

Działające na układ pole elektryczne powoduje oprócz orientacji trwałych momentów multipolowych, również deformację chmury elektronowej w procesie polaryzacji elektrycznej, co skutkuje powstaniem w układzie indukowanych momentów multipolowych:

$$\mu_{\alpha}^{ind} = \alpha_{\alpha\beta} F_{\beta}, \quad (2.9)$$

gdzie $\alpha_{\alpha\beta}$ jest tensorem polaryzowalności dipolowo-dipolowej (polaryzowalność), który charakteryzuje liniową odpowiedź układu na działające zewnętrzne zaburzenie (pole elektryczne), czyli opisuje deformację chmury elektronowej względem jąder atomowych. Jeżeli na układ działa pole elektryczne o wyższym natężeniu, wówczas deformacja chmury elektronowej jest większa i w rozwinięciu momentu dipolowego w szereg Taylora należy dodatkowo uwzględnić również człony nieliniowe, ze względu na ich wkład do całkowitego momentu dipolowego, oraz człony wynikające z niejednorodności pola: gradient, druga pochodna pola, itd.

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha} = & \mu_{\alpha}^0 + \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial F_{\beta}} \right)_0 F_{\beta} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial F_{\beta} \partial F_{\gamma}} \right)_0 F_{\beta} F_{\gamma} + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \mu_{\alpha}}{\partial F_{\beta} \partial F_{\gamma} \partial F_{\delta}} \right)_0 F_{\beta} F_{\gamma} F_{\delta} + \\ & \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial F_{\beta\gamma}} \right)_0 F_{\beta\gamma} + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial F_{\beta} \partial F_{\gamma\delta}} \right)_0 F_{\beta} F_{\gamma\delta} + \frac{1}{15} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial F_{\beta\gamma\delta}} \right)_0 F_{\beta\gamma\delta} + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

gdzie μ_{α}^0 oznacza moment dipolowy układu niezaburzonego, natomiast μ_{α} to moment dipolowy układu zaburzonego polem elektrycznym. Pochodne momentu dipolowego po natężeniu zaburzającego pola elektrycznego, gradientie oraz kolejnych pochodnych pola definiują odpowiednie polaryzowalności i hiperpolaryzowalności:

$$\left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial F_{\beta}} \right)_0 = \alpha_{\alpha\beta} - \text{polaryzowalność dipolowo-dipolowa,}$$

$$3 \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial F_{\beta\gamma}} \right)_0 = A_{\alpha,\beta\gamma} - \text{polaryzowalność dipolowo-kwadrupolowa},$$

$$3 \left(\frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial F_\beta \partial F_{\gamma\delta}} \right)_0 = B_{\alpha,\beta,\gamma\delta} - \text{polaryzowalność dipolowo-dipolowo-kwadrupolowa},$$

$$15 \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial F_{\beta\gamma\delta}} \right)_0 = E_{\alpha,\beta\gamma\delta} - \text{polaryzowalność dipolowo-oktupolowa},$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial F_\beta \partial F_\gamma} \right)_0 = \beta_{\alpha\beta\gamma} - \text{pierwsza hiperpolaryzowalność},$$

$$\left(\frac{\partial^3 \mu_\alpha}{\partial F_\beta \partial F_\gamma \partial F_\delta} \right)_0 = \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} - \text{druga hiperpolaryzowalność}.$$

Analogicznie można rozwinąć w szereg moment kwadrupolowy oraz kolejne momenty elektryczne:

$$\Theta_{\alpha\beta} = \Theta_{\alpha\beta}^0 + \left(\frac{\partial \Theta_{\alpha\beta}}{\partial F_\gamma} \right)_0 F_\gamma + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Theta_{\alpha\beta}}{\partial F_\gamma \partial F_\delta} \right)_0 F_\gamma F_\delta + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \Theta_{\alpha\beta}}{\partial F_\gamma \partial F_\delta \partial F_\epsilon} \right)_0 F_\gamma F_\delta F_\epsilon + \dots \quad (2.11)$$

gdzie $\Theta_{\alpha\beta}^0$ oznacza moment kwadrupolowy układu niezaburzonego, natomiast $\Theta_{\alpha\beta}$ to moment kwadrupolowy układu zaburzonego polem elektrycznym. Kolejne pochodne momentu kwadrupolowego to odpowiednie polaryzowalności:

$$\left(\frac{\partial \Theta_{\beta\gamma}}{\partial F_\alpha} \right)_0 = A_{\alpha,\beta\gamma} - \text{polaryzowalność dipolowo-kwadrupolowa},$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Theta_{\gamma\delta}}{\partial F_\alpha \partial F_\beta} \right)_0 = B_{\alpha,\beta,\gamma\delta} - \text{polaryzowalność dipolowo-dipolowo-kwadrupolowa},$$

$$\left(\frac{\partial \Theta_{\alpha\beta}}{\partial F_{\gamma\delta}} \right)_0 = C_{\alpha\beta,\gamma\delta} - \text{polaryzowalność kwadrupolowo-kwadrupolowa}.$$

Podobnie do elektrycznych momentów multipolowych również energię układu zaburzonego zewnętrznym, jednorodnym polem elektrycznym można rozwinąć w szereg Taylora:

$$\begin{aligned}
E(F) = E(0) &+ \left(\frac{\partial E}{\partial F_\alpha} \right)_0 F_\alpha + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta} \right)_0 F_\alpha F_\beta + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_\gamma} \right)_0 F_\alpha F_\beta F_\gamma + \\
&\frac{1}{24} \left(\frac{\partial^4 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_\gamma \partial F_\delta} \right)_0 F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha\beta}} \right)_0 F_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_{\beta\gamma}} \right)_0 F_\alpha F_{\beta\gamma} + \quad (2.12) \\
&\frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_{\gamma\delta}} \right)_0 F_\alpha F_\beta F_{\gamma\delta} + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_{\alpha\beta} \partial F_{\gamma\delta}} \right)_0 F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} + \dots
\end{aligned}$$

Własności elektryczne definiuje się także jako pochodne energii zaburzonego układu zgodnie z rozwinięciem 2.12:

$$\begin{aligned}
- \left(\frac{\partial E}{\partial F_\alpha} \right)_0 &= \mu_\alpha - \text{moment dipolowy,} \\
-3 \left(\frac{\partial E}{\partial F_{\alpha\beta}} \right)_0 &= \Theta_{\alpha\beta} - \text{moment kwadrupolowy,} \\
- \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta} \right)_0 &= \alpha_{\alpha\beta} - \text{polaryzowalność dipolowo-dipolowa,} \\
-3 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_{\beta\gamma}} \right)_0 &= A_{\alpha,\beta\gamma} - \text{polaryzowalność dipolowo-kwadrupolowa,} \\
-3 \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_{\gamma\delta}} \right)_0 &= B_{\alpha,\beta,\gamma\delta} - \text{polaryzowalność dipolowo-dipolowo-kwadrupolowa,} \\
-3 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_{\alpha\beta} \partial F_{\gamma\delta}} \right)_0 &= C_{\alpha\beta,\gamma\delta} - \text{polaryzowalność kwadrupolowo-kwadrupolowa,} \\
- \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_\gamma} \right)_0 &= \beta_{\alpha\beta\gamma} - \text{pierwsza hiperpolaryzowalność,} \\
- \left(\frac{\partial^4 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_\gamma \partial F_\delta} \right)_0 &= \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} - \text{druga hiperpolaryzowalność.}
\end{aligned}$$

Polaryzowalności i hiperpolaryzowalności charakteryzują zmiany momentów multipolowych pod wpływem zewnętrznego zaburzenia (jednorodne lub niejednorodne pole elektryczne). Liczba niezależnych składowych tensorów polaryzowalności oraz hiperpolaryzowalności, tak jak w przypadku momentów multipolowych, zależy od symetrii układu, co zostało przedstawione w tabeli 2.2.

Tabela 2.2: Liczba niezależnych składowych tensorów polaryzowalności i hiperpolaryzowalności w zależności od grupy symetrii punktowej układu.

symbol grupy punktowej	liczba niezależnych składowych					
	$\alpha_{\alpha\beta}$	$\beta_{\alpha\beta\gamma}$	$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$	$A_{\alpha,\beta\gamma}$	$B_{\alpha,\beta,\gamma\delta}$	$C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$
C_1	6	10	15	15	30	15
C_i	6	0	15	0	30	15
C_s	4	6	9	8	16	9
C_2	4	4	9	7	16	9
C_{2h}	4	0	9	0	16	9
C_{2v}	3	3	6	4	9	6
D_2	3	1	6	3	9	6
D_{2h}	3	0	6	0	9	6
C_4	2	2	5	3	8	5
C_{4h}	2	0	5	0	8	5
C_{4v}	2	2	4	2	5	4
D_{2d}	2	1	4	2	5	4
D_4	2	0	4	1	5	4
D_{4h}	2	0	4	0	5	4
C_3	2	4	5	5	10	5
C_{3v}	2	3	4	3	6	4
D_3	2	1	4	2	6	4
D_{3d}	2	0	4	0	6	4
C_{3h}	2	2	3	2	6	3
C_6	2	2	3	3	6	3
C_{6h}	2	0	3	0	6	3
D_{3h}	2	1	3	1	4	3
C_{6v}	2	2	3	2	4	3
D_6	2	0	3	1	4	3
D_{6h}	2	0	3	0	4	3
T	1	1	2	1	3	2
T_h	1	0	2	0	3	2
T_d	1	1	2	1	2	2
O	1	0	2	0	2	2
O_h	1	0	2	0	2	2
$C_{\infty v}$	2	2	3	2	4	3
$D_{\infty h}$	2	0	3	0	4	3
K_h	1	0	1	0	1	1

Rozdział 3

Metody obliczeniowe

3.1 Metoda Hartree-Focka

Podstawową metodą obliczeniową chemii kwantowej, stanowiącą punkt odniesienia dla metod uwzględniających korelację elektronową, jest metoda Hartree-Focka, dla której w oparciu o zasadę wariacyjną poszukiwana jest optymalna postać funkcji falowej układu, dla której uzyskuje się minimalną wartość oczekiwaną operatora energii dla badanego układu molekularnego:

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau. \quad (3.1)$$

W metodzie Hartree-Focka funkcja falowa ma postać wyznacznika Slatera, który zapewnia antysymetryczność względem permutacji elektronów:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}, \quad (3.2)$$

gdzie ϕ_i to spinorbitale, czyli funkcje opisujące i -ty elektron, zależne od czterech współrzędnych - trzech współrzędnych położenia elektronu i współrzędnej spinowej. Operator Hamiltona ma postać (w jednostkach atomowych):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.3)$$

gdzie $\hat{h}(i)$ jest operatorem jednoelektronowym, składającym się z operatora energii kinetycznej i -tego elektronu i operatora energii potencjalnej, który opisuje oddziaływanie i -tego elektronu z jądrami atomowymi:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{\alpha=1}^A \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \quad (3.4)$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich jądram atomowych, $r_{i\alpha}$ oznacza odległość pomiędzy i -tym elektronem i jądrem atomowym α , a N oznacza liczbę elektronów w układzie.

Znając postać funkcji falowej i operatora Hamiltona można wyprowadzić wzór na energię układu. Do wyrażenia na energię, jako wartość oczekiwaną, wstawia się funkcję falową (wyznacznik Slatera) oraz operator Hamiltona. Po zastosowaniu reguł Slatera-Condon otrzymujemy:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_{i>j=1}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle), \quad (3.5)$$

gdzie $\langle ij | ij \rangle$ to dwuelektronowa całka kulombowska oznaczana symbolem J_{ij} , natomiast $\langle ij | ji \rangle$ to całka wymienna oznaczana symbolem K_{ij} . Następnie minimalizując energię poprzez wariację spinorbitali otrzymuje się równania Hartree-Focka:

$$\hat{F}(p)\phi_i(p) = \varepsilon_i\phi_i(p), \quad (3.6)$$

gdzie \hat{F} to jednoelektronowy operator Focka, ϕ_i to spinorbital, natomiast ε_i to energia orbitalna, będąca wartością własną operatora \hat{F} . Zmienna p numeruje elektrony $p = 1, 2, 3 \dots N$. Energia orbitalna ε_i określa energię elektronu poruszającego się w polu jąder i uśrednionym polu pozostałych elektronów. Operator Focka można przedstawić jako:

$$\hat{F}(p) = \hat{h}(p) + \sum_{i=1}^N [J_i(p) - K_i(p)]. \quad (3.7)$$

Operator kulombowski J i operator wymienny K można zdefiniować poprzez ich działanie na dowolną funkcję elektronu p , oznaczoną jako $u(p)$

$$K_i(p)u(p) = \int d\tau_q \frac{1}{r_{pq}} \phi_i^*(q) u(q) \phi_i(p) \quad (3.8)$$

$$J_i(p)u(p) = \int d\tau_q \frac{1}{r_{pq}} \phi_i^*(q) \phi_i(q) u(p). \quad (3.9)$$

Równania HF rozwiązuje się iteracyjnie. Zakłada się postać wyjściowych orbitali, a następnie oblicza potencjał $\sum_{q=1}^N [J_q(i) - K_q(i)]$ w zerowym przybliżeniu (zerowa iteracja). Uzyskany potencjał wstawia się do równań Hartree-Focka i po rozwiązaniu otrzymuje się nowy zestaw orbitali (w pierwszym przybliżeniu). Te z kolei służą do wyznaczenia nowego potencjału i cała procedura powtarza się, aż do momentu gdy kolejne wyliczone orbitale nie różnią się od poprzednich (do samouzgodnienia orbitali).

Rozwiązanie różniczkowo-całkowych równań Hartree-Focka jest możliwe jeżeli elektron porusza się w sferycznie symetrycznym polu potencjału. W tym przypadku można rozdzielić zmienne w orbitalu na część kątową i radialną. Dla większości cząsteczek pole potencjału nie jest sferycznie symetryczne i numeryczne rozwiązanie równań jest niezwykle trudne. Problem ten można jednak rozwiązać dzięki wprowadzeniu przybliżenia Roothaana. W metodzie Roothaana orbital ma postać kombinacji liniowej funkcji bazy:

$$\phi_p = \sum_{i=1}^m C_{pi} \chi_i. \quad (3.10)$$

Podstawiając rozwinięcie do równań Hartree-Focka otrzymuje się równania dla współczynników C_{pi} . Równania różniczkowe są zastąpione w ten sposób równaniami alge-

braicznymi (rozwiązywanymi w formie macierzowej). Rozwiązanie zależy od długości rozwinięcia, a więc od doboru bazy funkcyjnej.

Metoda Hartree-Focka, realizowana w ramach przybliżenia jednoelektronowego, zaniebuje korelację elektronową. Elektron w metodzie HF znajduje się w polu jąder i uśrednionym polu pozostałych elektronów. W rzeczywistości stan elektronu musi zależeć od aktualnego położenia każdego z pozostałych elektronów. Zależność ruchu elektronów od wzajemnego, chwilowego położenia, spowodowana odpychaniem kulombowskim, nosi nazwę korelacji elektronowej. Energia korelacji stanowi błąd metody Hartree-Focka i zazwyczaj ma wartość poniżej 1% całkowitej energii cząsteczki. Korelacja elektronowa ma jednak zasadnicze znaczenie w obliczeniach własności molekularnych. Energia korelacji elektronowej jest definiowana jako różnica pomiędzy energią rzeczywistą układu a energią Hartree-Focka w przybliżeniu nierelatywistycznym.

$$E_{kor} = E_{tot} - E_{HF}. \quad (3.11)$$

3.2 Metoda sprzężonych klasterów

Metoda sprzężonych klasterów została opracowana do teoretycznego opisu jądra atomowego [43–45], a następnie zaproponowano jej implementację w chemii kwantowej [19, 46–48]. Praktycznie po dzień dzisiejszy, jest najbardziej efektywnym narzędziem wyznaczania korelacji elektronowej.

Wyprowadzenie równań metody sprzężonych klasterów zostanie poprzedzone krótką charakterystyką formalizmu drugiej kwantyzacji. Zgodnie z nim stan układu jest charakteryzowany przez wektor stanu, który tworzą liczby obsadzeń spinorbitali, np. dla układu zawierającego N cząstek:

$$|n_1 n_2 n_3 \dots\rangle \quad ; \quad \sum_i n_i = N. \quad (3.12)$$

Dla fermionów n_i może przyjąć jedną z dwóch wartości: 0 lub 1. Cyfra jeden oznacza,

iż elektron jest opisany pewnym spinorbitem zależnym od umiejscowienia cyfry w wektorze stanu, zero natomiast informuje o braku elektronu na danym spinorbitalu. Przyjęło się określać wektor stanu opisujący stan podstawowy mianem stanu próżni lub próżni Fermiego. Jeżeli w powyższy sposób zdefiniuje się stan układu, to konieczne staje się wprowadzenie operatorów kreacji \hat{r}^\dagger i anihilacji \hat{r} działających na wektor stanu:

$$\hat{r}_S^\dagger |n_1 n_2 n_3 \dots n_S \dots\rangle = \begin{cases} (-1)^k |n_1 n_2 n_3 \dots 1_S \dots\rangle & \text{gdy } n_S = 0 \\ 0 & \text{gdy } n_S = 1 \end{cases} \quad (3.13)$$

$$\hat{r}_S |n_1 n_2 n_3 \dots n_S \dots\rangle = \begin{cases} 0 & \text{gdy } n_S = 0 \\ (-1)^k |n_1 n_2 n_3 \dots 0_S \dots\rangle & \text{gdy } n_S = 1 \end{cases} \quad (3.14)$$

gdzie:

$$k = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_{S-1}. \quad (3.15)$$

Wykorzystując zdefiniowane powyżej operatory kreacji i anihilacji można zapisać wyrażenia definiujące operator jednoelektronowy \hat{F} oraz operator dwuelektronowy \hat{G} :

$$\hat{F} = \sum_{rs} f_{rs} \hat{r}^\dagger \hat{s}, \quad (3.16)$$

gdzie:

$$f_{rs} = \langle r | \hat{h} | s \rangle = \int \phi_r^*(1) \hat{h} \phi_s(1) d\tau_1, \quad (3.17)$$

oraz

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle rs | tu \rangle \hat{r}^\dagger \hat{s}^\dagger \hat{u} \hat{t}, \quad (3.18)$$

gdzie zgodnie z notacją Diraca dla całek dwuelektronowych:

$$\langle rs | tu \rangle = \int \int \phi_r^*(1) \phi_s^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_t(1) \phi_u(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (3.19)$$

Dla przejrzystości dalszych rozważań wprowadzono operatory kreacji-anihilacji w ujęciu cząstkowo dziurowym. Rolę próżni Fermiego w tym ujęciu stanowi funkcja Φ_0 , w której jest obsadzonych N pierwszych poziomów. Operatory można podzielić na dwie kategorie, w zależności od tego czy działają na poziomy cząstkowe czy dziurowe. Poziomy cząstkowe to poziomy jednoelektronowe niezajęte w funkcji referencyjnej Φ_0 , natomiast poziomy dziurowe to poziomy zajęte w stanie Φ_0 . Dotychczasowe operatory kreacji pozostaną nadal operatorami kreacji, jeżeli będą działać powyżej poziomu Fermiego, natomiast staną się operatorami anihilacji jeżeli będą operować na poziomie Fermiego lub poniżej. Odwrotna zależność dotyczy operatorów anihilacji.

Podstawowe równanie teorii sprzężonych klasterów definiuje sposób tworzenia funkcji falowej stanu podstawowego układu, polegający na działaniu wyrażonego eksponencjalnie operatora klasterowego na funkcję referencyjną Φ_0 , którą najczęściej stanowi rozwiązanie Hartree-Focka

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle. \quad (3.20)$$

Operator klasterowy przedstawia się jako sumę:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N, \quad (3.21)$$

gdzie indeks N oznacza liczbę elektronów konkretnego układu. Ogólna postać operatorów wchodzących w skład sumy jest następująca:

$$\hat{T}_N = \left(\frac{1}{N!}\right)^2 \sum_{abc\dots} \sum_{ijk\dots} t_{ijk\dots}^{abc\dots} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{c}^\dagger \dots \hat{k} \hat{j} \hat{i}, \quad (3.22)$$

gdzie $t_{ijk\dots}^{abc\dots}$ to tzw. amplitudy klasterowe będące przedmiotem obliczeń w metodzie sprzężonych klasterów.

Punktem wyjścia do kolejnych etapów wyprowadzenia jest równanie Schrödingera, w którym operator Hamiltona jest wyrażony w porządku normalnym (względem

próżni Fermiego) tzn. że sekwencja operatorów jest następująca: operatory kreacji znajdują się po stronie lewej, natomiast operatory anihilacji - po stronie prawej:

$$\hat{H}_N|\Psi\rangle = \Delta E|\Psi\rangle. \quad (3.23)$$

Wprowadzając rozwinięcie klasterowe 3.20 do równania Schrödingera otrzymujemy:

$$\hat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = \Delta E e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle. \quad (3.24)$$

Mnożąc lewostronnie równanie 3.24 przez $e^{-\hat{T}}$ uzyskujemy:

$$e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = \Delta E|\Phi_0\rangle \quad (3.25)$$

oraz:

$$\langle\Phi_0|e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = \Delta E. \quad (3.26)$$

Stosując rozwinięcie w szereg Taylora można, wykorzystując twierdzenie Campbella-Bakera-Hausdorfa [49], zapisać wyrażenie $e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}}$ jako:

$$\begin{aligned} e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} &= \hat{H}_N + [\hat{H}_N, \hat{T}] + \frac{1}{2}[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}] \\ &+ \frac{1}{6}[[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{24}[[[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Wykorzystując reguły komutacji oraz twierdzenie Wicka, zgodnie z którym ciąg operatorów kreacji - anihilacji równy jest sumie iloczynów normalnych tychże operatorów bez kontrakcji¹, z jedną kontrakcją wziętą na wszystkie możliwe sposoby, z dwoma kontrakcjami wziętymi na wszystkie możliwe sposoby, ... aż do w pełni skontraktowanych składników (na wszystkie możliwe sposoby), można wykazać że:

¹Kontrakcja, zwana też w języku polskim zwięzieniem - to różnica pomiędzy parą operatorów kreacji-anihilacji a jej iloczynem normalnym

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}_Ne^{\hat{T}} = (\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c, \quad (3.28)$$

gdzie indeks c oznacza, że rozwinięcie komutatorowe 3.27, pozostawia wyłącznie tzw. wyrazy spójne (ang. connected). Podstawiając uzyskane w równaniu 3.28 wyrażenie do równania 3.25 uzyskujemy:

$$(\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle = \Delta E|\Phi_0\rangle, \quad (3.29)$$

następnie rzutując na Φ_0 otrzymuje się zależność na energię w metodzie sprzężonych klasterów:

$$\langle\Phi_0|(\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle = \Delta E. \quad (3.30)$$

Natomiast, gdy zrzutujemy lewostronnie równanie 3.29 na konfiguracje wzbudzone to otrzymamy równania determinujące operator klasterowy, czyli wartości jego amplitud:

$$\langle\Phi_{ijk\dots}^{abc\dots}|(\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle = \Delta E\langle\Phi_{ijk\dots}^{abc\dots}|\Phi_0\rangle = 0. \quad (3.31)$$

Poszczególne równania na pojedynczą, podwójną, potrójną oraz wyższe amplitudy przyjmują postać:

$$\langle\Phi_i^a|(\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle = 0, \quad (3.32)$$

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|(\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle = 0, \quad (3.33)$$

$$\langle\Phi_{ijk}^{abc}|(\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle = 0, \quad (3.34)$$

$$\langle\Phi_{ijkl}^{abcd}|(\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle = 0, \quad (3.35)$$

$$\langle\Phi_{ijklm}^{abcde}|(\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle = 0. \quad (3.36)$$

Powyższe równania pozwalają na zdefiniowanie tzw. pełnych wariantów metody sprzę-

zonych klasterów:

- równanie 3.32 i 3.33 - wariant CCSD [21]
- równanie 3.32, 3.33 i 3.34 - wariant CCSDT [24, 50–52]
- równanie 3.32, 3.33, 3.34 oraz 3.35 - wariant CCSDTQ [53]
- równanie 3.32, 3.33, 3.34, 3.35 oraz 3.36 - wariant CCSDTQP [54]

Oprócz wariantów pełnych istnieje liczna grupa metod przybliżonych, w których operator klasterowy jest w postaci pełnej do określonego poziomu wzbudzeń, a wyższe wzbudzenia traktuje się w sposób przybliżony uwzględniając w odpowiednim równaniu tylko kilka istotnych składników. Działanie takie ma na celu obniżenie kosztowności obliczeń przy jak najmniejszej stracie na jakości wyników. Najliczniejsza grupa wariantów przybliżonych opiera się na przybliżeniu postaci operatora \hat{T}_3 , jak na przykład metoda CCSD(T) [22, 23, 55]. Do obliczeń własności molekularnych przedstawionych w niniejszej rozprawie zastosowano trzy warianty metody sprzężonych klasterów: CCSD, CCSD(T) oraz CCSDT.

3.3 Metoda EOMCC

Metoda sprzężonych klasterów pozwala na wyznaczenie funkcji falowej oraz energii dla stanu podstawowego, natomiast aby wyznaczyć funkcje falowe stanów wzbudzonych oraz energię przejść elektronowych opracowano metodę równań ruchu EOM (ang. Equation of Motion), bazującej na równaniach metody sprzężonych klasterów (EOMCC) [36, 56, 57].

Funkcję falową stanu wzbudzonego Ψ_k otrzymujemy działając liniowym operatorem wzbudzeń $\hat{R}_{(k)}$ na funkcję falową stanu podstawowego Ψ_g , którą uzyskujemy działając wyrażonym eksponencjalnie operatorem klasterowym na funkcję Hartree-Focka (wzór 3.20):

$$|\Psi_k\rangle = \hat{R}_{(k)}|\Psi_g\rangle. \quad (3.37)$$

Operator $\hat{R}_{(k)}$ ma postać podobną do operatora klasterowego:

$$\hat{R}_{(k)} = \hat{R}_0 + \hat{R}_1 + \hat{R}_2 + \hat{R}_3 + \dots \quad (3.38)$$

przy czym, poszczególne człony są zdefiniowane identycznie jak człony operatora klasterowego (wzór 3.22)

$$\hat{R}_n = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{abc\dots} \sum_{ijk\dots} r_{ijk\dots}^{abc\dots} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{c}^\dagger \dots \hat{k} \hat{j} \hat{i}. \quad (3.39)$$

Jedyną różnicę pomiędzy operatorem wzbudzeń a operatorem klasterowym stanowi element \hat{R}_0 czyli współczynnik znajdujący się przed konfiguracją referencyjną.

Postać równania Schrödingera dla k-tego stanu wzbudzonego jest następująca:

$$\hat{H}|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle, \quad (3.40)$$

gdzie E_k to energia k-tego stanu wzbudzonego. Podstawiając do równania Schrödingera dla k-tego stanu wzbudzonego wyrażenia 3.37 i 3.20 otrzymujemy:

$$\hat{H}\hat{R}_{(k)}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = E_k\hat{H}\hat{R}_{(k)}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle. \quad (3.41)$$

Uwzględniając fakt, że operatory $e^{\hat{T}}$ oraz $\hat{R}_{(k)}$ komutują powyższe równanie można zapisać w postaci:

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\hat{R}_{(k)}|\Phi_0\rangle = E_ke^{\hat{T}}\hat{R}_{(k)}|\Phi_0\rangle. \quad (3.42)$$

Następnie otrzymane równanie mnożymy lewostronnie przez $e^{-\hat{T}}$:

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}\hat{R}_{(k)}|\Phi_0\rangle = E_k\hat{R}_{(k)}|\Phi_0\rangle. \quad (3.43)$$

Definiując Hamiltonian transformowany przez podobieństwo jako:

$$\hat{\bar{H}} = e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}} \quad (3.44)$$

i podstawiając do równania 3.43 otrzymujemy:

$$\hat{H}\hat{R}_{(k)}|\Phi_0\rangle = E_k\hat{R}_{(k)}|\Phi_0\rangle. \quad (3.45)$$

Odejmując od równania 3.45 równanie falowe dla stanu podstawowego pomnożone lewostronnie przez $\hat{R}_{(k)}$:

$$\hat{R}_{(k)}\hat{H} = \hat{R}_{(k)}E_0|\Phi_0\rangle \quad (3.46)$$

otrzymujemy:

$$(\hat{H}\hat{R}_{(k)} - \hat{R}_{(k)}\hat{H})|\Phi_0\rangle = (E_k - E_0)\hat{R}_{(k)}|\Phi_0\rangle. \quad (3.47)$$

Wykorzystując definicję komutatora oraz podstawiając $E_k - E_0 = \omega_k$ można równanie 3.47 zapisać w postaci:

$$[\hat{H}, \hat{R}_{(k)}]|\Phi_0\rangle = \omega_k\hat{R}_{(k)}|\Phi_0\rangle. \quad (3.48)$$

Ponieważ, podobnie jak dla operatora \hat{T} , człony niespójne znikają z komutatora, uzyskuje się równanie:

$$(\hat{H}\hat{R}_{(k)})_c|\Phi_0\rangle = \omega_k\hat{R}_{(k)}|\Phi_0\rangle, \quad (3.49)$$

które rozwiązując można obliczyć: k -ty wektor własny oraz k -tą wartość własną. Wartości własne odpowiadają energii przejść elektronowych a wektory własne składają się z amplitud operatora $\hat{R}_{(k)}$.

3.4 Metoda FSMRCC

Jednym z najintensywniej rozwijanych kierunków w ramach teorii sprzężonych klastrów jest sformułowanie wieloreferencyjne. W niniejszej pracy do obliczeń własności stanów wzbudzonych zastosowano wieloreferencyjne sformułowanie metody sprzężonych klastrów w ujęciu przestrzeni Focka (FS) [58–60].

W metodzie wieloreferencyjnej przestrzeń konfiguracyjna podzielona jest na dwie podprzestrzenie: przestrzeń modelową i przestrzeń ortogonalną. Podział ten jest dokonywany przez wskazanie w przestrzeni funkcji jednoelektronowych tzw. przestrzeni aktywnej, złożonej zwykle z najwyższej leżących spinorbitali zajętych (HOMO+) i najniższej leżących spinorbitali wirtualnych (LUMO+). Wzbudzenia w obrębie przestrzeni aktywnej generują konfiguracje tworzące przestrzeń modelową. Specyfika przestrzeni Focka polega na tym, że przestrzeń modelowa obejmuje, oprócz konfiguracji wzbudzonych, otrzymanych przez przeniesienie elektronu ze spinorbitalu zajętego na wirtualny, także konfiguracje zjonizowane (dodatnio i ujemnie) powstałe przez usunięcie elektronu z aktywnego spinorbitalu zajętego lub dodanie elektronu na aktywny spinorbital wirtualny. Istotnym elementem definiującym przyjęty model teorii wieloreferencyjnej jest wskazanie próżni Fermiego, którą w niniejszej realizacji jest wyznacznik Hartree-Focka.

Przestrzeń modelowa jest zdefiniowana przez operator rzutowy \hat{P} , określony jako

$$\hat{P} = \sum_K |\Phi_K\rangle\langle\Phi_K|, \quad (3.50)$$

gdzie K przebiega po wszystkich wyznacznikach w przestrzeni modelowej, także zjonizowanych dodatnio lub ujemnie. Operator rzutowy \hat{Q} , odnoszący się do przestrzeni ortogonalnej, jest dopełnieniem operatora \hat{P} do operatora tożsamościowego $\hat{1}$:

$$\hat{Q} = \hat{1} - \hat{P}. \quad (3.51)$$

Działając operatorem \hat{P} na dokładną funkcję falową Ψ_k otrzymujemy funkcję modelową, Ψ_k^o :

$$\Psi_k^o = \hat{P}\Psi_k, \quad (3.52)$$

która odpowiada tej części dokładnej funkcji falowej, jaka pozostaje w przestrzeni modelowej. Ważnym pojęciem w teorii wieloreferencyjnej jest pojęcie operatora falo-
wego $\hat{\Omega}$, którego zadaniem jest odtworzenie dokładnej funkcji falowej na podstawie funkcji modelowej:

$$\Psi_k = \hat{\Omega}\Psi_k^o. \quad (3.53)$$

W teorii wieloreferencyjnej zwykle wprowadzamy tzw. normalizację pośrednią, zapisywaną na poziomie operatorów, jako:

$$\hat{P}\hat{\Omega} = \hat{P}. \quad (3.54)$$

Należy zaznaczyć, że operator $\hat{\Omega}$ działa wyłącznie na tę część funkcji falowej, która pozostaje w przestrzeni modelowej. Innymi słowy, składnik pozostający w przestrzeni ortogonalnej jest przez operator $\hat{\Omega}$ ignorowany, co można zapisać jako:

$$\hat{\Omega} = \hat{\Omega}\hat{P} \quad (3.55)$$

Wprowadzenie funkcji Ψ_k , zdefiniowanej poprzez operator $\hat{\Omega}$, do równania Schrödingera

$$\hat{H}|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle, \quad (3.56)$$

pozwała otrzymać równanie:

$$\hat{H}|\hat{\Omega}\Psi_k^o\rangle = E_k|\Psi_k\rangle. \quad (3.57)$$

Mnożąc obustronnie równanie 3.57 przez operator \hat{P} uzyskujemy zależność:

$$\hat{P}\hat{H}|\hat{\Omega}\Psi_k^0\rangle = E_k|\Psi_k^0\rangle, \quad (3.58)$$

którą można zapisać jako:

$$\hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P}|\Psi_k^0\rangle = E_k|\Psi_k^0\rangle, \quad (3.59)$$

Wyrażenie $\hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P}$ zostało nazwane hamiltonianem efektywnym, oznaczanym jako \hat{H}_{eff} . Podstawiając hamiltonian efektywny do równania 3.59 uzyskujemy równanie własne operatora \hat{H}_{eff} :

$$\hat{H}_{eff}|\Psi_k^0\rangle = E_k|\Psi_k^0\rangle. \quad (3.60)$$

W ostatnim równaniu zawiera się istota podejścia wieloreferencyjnego. Wartościami własnymi operatora \hat{H}_{eff} są dokładne wartości własne hamiltonianu, natomiast przestrzeń, w której rozwiązuje się powyższe równanie jest ograniczona do małych wymiarów. Zatem te same wartości własne otrzymujemy diagonalizując macierz hamiltonianu w pełnej przestrzeni konfiguracyjnej (zawierającej miliony lub miliardy konfiguracji) lub diagonalizując macierz hamiltonianu efektywnego \hat{H}_{eff} w przestrzeni modelowej zawierającej niewielką liczbę konfiguracji. Przejście do równania własnego, zapisanego poprzez hamiltonian efektywny, jest możliwe, jeśli znana jest postać operatora falowego $\hat{\Omega}$. Poszukiwanie tego operatora stanowi najważniejszy etap obliczeniowy w metodach wieloreferencyjnych.

W wieloreferencyjnej metodzie sprzężonych klasterów operator falowy definiowany jest poprzez rozwinięcie eksponencjalne:

$$\hat{\Omega} = \{e^{\tilde{S}}\}, \quad (3.61)$$

gdzie \tilde{S} jest operatorem klasterowym, a nawias klamrowy wskazuje, że operatory

wzbudzeń należy zapisywać w porządku normalnym. Definicja operatora falowego pozwala na rozróżnienie istniejących wariantów metody wieloreferencyjnej. W sformułowaniu opartym na przestrzeni Focka operator falowy jest zdefiniowany uniwersalnie dla wszystkich wyznaczników modelowych, w związku z tym metoda FS-CC jest także nazywana metodą walencyjnie uniwersalną. Funkcje wyznacznikowe tworzące przestrzeń modelową pogrupowane są w sektory w zależności od typu wzbudzenia i/lub jonizacji. W obliczeniach zrealizowanych w niniejszej pracy docelowym sektorem był sektor (1,1), który utworzono z wyznaczników modelowych zawierających jedną dziurę walencyjną i jedną cząstkę walencyjną, innymi słowy wyznaczniki odpowiadające konfiguracjom jednokrotnie wzbudzonym. Sektorowa struktura wprowadza zapis operatora \tilde{S} w danym sektorze (k,l) jako sumy operatorów ze wszystkich sektorów (i,j) dla $i \leq k$ i $j \leq l$. Zauważmy, że operator $\tilde{S}^{(k,l)}$ jest operatorem o strukturze sektorowej, tzn. zawiera także operatory wszystkich niższych sektorów, natomiast operator $S^{(k,l)}$ jest operatorem odnoszącym się wyłącznie do sektora (k,l). Dla sektora (1,1) mamy więc:

$$S^{(1,1)} = S^{(0,0)} + S^{(1,0)} + S^{(0,1)} + S^{(1,1)}. \quad (3.62)$$

Sektor (0,0) odpowiada konfiguracji stanu podstawowego (zero cząstek i zero dziur), sektor (1,0) — konfiguracjom typu Φ^α (jednokrotnie zjonizowanym ujemnie), sektor (0,1) — konfiguracjom typu Φ_μ (jednokrotna dodatnia jonizacja) a sektor (1,1) konfiguracjom jednokrotnie wzbudzonym typu Φ_μ^α .

W metodzie FSMRCC obowiązuje zasada hierarchicznego otrzymywania rozwiązań w obrębie całej struktury sektorowej przestrzeni Focka, co oznacza, że aby znaleźć rozwiązania w sektorze (1,1) musimy dysponować rozwiązaniami w sektorach (0,0), (0,1), (1,0).

Operator $S^{(i,j)}$ ma strukturę klasterową analogiczną do operatora \hat{T} w metodzie jednoreferencyjnej (w metodzie wieloreferencyjnej operatorowi \hat{T} odpowiada operator $S^{(0,0)}$) jest więc sumą operatorów odpowiedzialnych za wzbudzenia pojedyncze, podwójne, potrójne, itd.:

$$S^{(i,j)} = S_1^{(i,j)} + S_2^{(i,j)} + S_3^{(i,j)} + \dots \quad (3.63)$$

Definicję operatora \tilde{S}_n przedstawiono poniżej:

$$\tilde{S}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum'_{\bar{a}\bar{b}\dots\bar{i}\bar{j}\dots} s_{\bar{i}\bar{j}\dots}^{\bar{a}\bar{b}\dots} \{\bar{a}^\dagger \bar{b}^\dagger \dots \bar{j} \bar{i}\}, \quad (3.64)$$

gdzie kreski nad indeksami i (a) oznaczają rozszerzenie sumowania na aktywne cząstki (dziury) zgodnie z poniższymi relacjami:

$$\{\bar{a}\} = \{a\} + \{\mu\}, \quad (3.65)$$

$$\{\bar{i}\} = \{i\} + \{\alpha\}, \quad (3.66)$$

natomiast prim przy sumie oznacza, że wzbudzenia w obrębie przestrzeni aktywnej są wzbronione. Suma po i (a) przebiega po poziomach dziurowych (cząstkowych) względem próżni Fermiego (innymi słowy po poziomach zajętych (niezajętych) w wyznaczniku Hartree-Focka).

Wartości oraz funkcje własne hamiltonianu efektywnego uzyskuje się poprzez iteracyjne rozwiązywanie równań na amplitudy klasterowe:

$$Q^{(k,l)}(\bar{H}\{e^{\tilde{S}^{(k,l)}}\})_c P^{(k,l)} = Q^{(k,l)}(\{e^{\tilde{S}^{(k,l)}}\} P^{(k,l)} H_{eff}^{(k,l)})_c P^{(k,l)}, \quad (3.67)$$

gdzie dla operatorów \tilde{P} i \tilde{Q} wskazany został sektor (k,l) . Jest to tzw. sformułowanie standardowe metody FSMRCC. Mankamentem tego sformułowania są pojawiające się, zwłaszcza dla większych przestrzeni modelowych, tzw. stany intruderowe prowadzące do problemów z uzbieżnieniem rozwiązań. Trudność tę udało się pokonać przez zastosowanie w obliczeniach wariantu metody FSMRCC opartego na teorii tzw. hamiltonianu pośredniego (IH) [61–63]. Umożliwiło to wykonanie obliczeń dla obszerniejszych przestrzeni aktywnych i większych baz funkcyjnych.

Sformułowanie oparte na hamiltonianie pośrednim dostarcza identycznych wartości własnych jak sformułowanie oparte na hamiltonianie efektywnym, natomiast znacznie ułatwia sposób rozwiązywania równań na amplitudy klasterowe. Z kolei wek-

tory własne uzyskane w metodzie IH, poddane prostym przekształceniom, pozwalają odtworzyć wektory własne z ujęcia standardowego.

3.5 Metoda DFT

Hohenberg i Kohn w 1964 r. [25] udowodnili, że gęstość elektronowa, zdefiniowana równaniem 3.68, może z powodzeniem zastąpić funkcje falową w pełnym opisie układu molekularnego.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n. \quad (3.68)$$

Całka przebiega po współrzędnych spinowych wszystkich elektronów oraz współrzędnych przestrzennych wszystkich elektronów oprócz jednego. Gęstość elektronowa jest więc funkcją trzech zmiennych. W odróżnieniu od funkcji falowej jest obserwabłą i może być wyznaczona eksperymentalnie (poprzez dyfrakcję promieni X). Praktyczną realizacją DFT jest wariacyjna metoda Kohna-Shama [26, 27], w której przyjmuje się, że elektrony nie są obdarzone ładunkiem i nie oddziałują ze sobą. Układ natomiast jest poddany potencjałowi zewnętrznemu $\hat{v}_0(\vec{r})$, dzięki któremu gęstość elektronowa odpowiada układowi realnemu. Ogólną postać równań Kohna-Shama można zapisać:

$$(-\frac{1}{2}\Delta + \hat{v}_0)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i. \quad (3.69)$$

W równaniu pojawiają się orbitale Kohna-Shama ϕ_i . Znając ich postać można wyznaczyć gęstość:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2. \quad (3.70)$$

Aby podać szczegółową postać równań, z jawną postacią \hat{v}_0 , rozważania należy rozpocząć od wyrażenia na energię w metodzie DFT:

$$E = T_0 + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (3.71)$$

gdzie T_0 to energia kinetyczna nie oddziałujących elektronów

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \Delta | \phi_i \rangle. \quad (3.72)$$

Następny wyraz w równaniu oznacza oddziaływanie elektronów z potencjałem zewnętrznym, generowanym przez jądra atomowe. Człon $J[\rho]$ opisuje odpychanie kulombowskie elektronów:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.73)$$

Ostatni wyraz ($E_{XC}[\rho]$) zwany energią wymiennie-korelacyjną, zawiera całą brakującą resztę energii (korelację elektronową, człon wymienny oraz brakującą część energii kinetycznej). Postać matematyczna tego funkcjonału nie jest znana i poszukuje się jej jak najlepszych przybliżeń. Następnie dokonuje się wariacji wyrażenia na energię, poprzez zmiany spinorbitali Kohna-Shama (a pośrednio gęstości) i obserwuje zmianę energii. Wyprowadzona postać równań jest następująca:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + \left[-\sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{XC}(\vec{r}_1)\right]\right)\phi_i = \varepsilon\phi_i. \quad (3.74)$$

W nawiasie kwadratowym znajduje się jawna postać potencjału zewnętrznego \hat{v}_0 z równania 3.69. Uwzględnia on kolejno: oddziaływanie elektronu z jądrami, samoodziaływanie chmury elektronowej i potencjał korelacyjno-wymienny, który jest równy:

$$v_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}. \quad (3.75)$$

Jak zauważono wcześniej, energia korelacyjno-wymienna jest nieznana i konieczne staje się zastosowanie do jej opisu przybliżonych funkcjonałów. Równanie 3.74 rozwiązuje się iteracyjnie w podobny sposób jak równania w metodzie Hartree-Focka. Z zestawu startowych orbitali oblicza się gęstość elektronową w zerowym przybliżeniu i

operator \hat{v}_0 . Rozwiązując równanie otrzymuje się nowe orbitale i procedurę powtarza do samouzgodnienia.

Jakość wyników uzyskanych metodą DFT zależy bezpośrednio od zastosowanego funkcjonału przybliżającego energię korelacyjno-wymienną. Można wyróżnić cztery podstawowe grupy funkcjonałów:

1. LDA lub LSD (przybliżenie lokalnej gęstości lub spinowej lokalnej gęstości)
2. GGA (funkcjonały gradientowe)
3. meta-GGA (funkcjonały meta-gradientowe)
4. funkcjonały hybrydowe

W niniejszej pracy wykorzystano dwa funkcjonały: B3LYP [28, 29] oraz PBE0 [30, 31].

Funkcjonał B3LYP należy do grupy funkcjonałów hybrydowych i można przedstawić go równaniem:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSD} + aE_X^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD}. \quad (3.76)$$

Współczynnik a odpowiada wkładowi pochodzącemu od dokładnego członu wymiennego, współczynniki b i c kontrolują wkłady do energii korelacyjno-wymiennej przybliżeń gradientowych (GGA). Wartości a , b i c zostały ustalone na drodze dopasowania do danych eksperymentalnych, takich jak: energia atomizacji, powinowactwo atomowe oraz potencjał jonizacji. Wartości liczbowe współczynników wynoszą odpowiednio: $a=0,20$ $b=0,72$ i $c=0,81$. Funkcjonał B3LYP po uwzględnieniu tych współczynników przyjmuje postać:

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0,80E_X^{LSD} + 0,20E_X^{\lambda=0} + 0,72E_X^{B88} + 0,81E_C^{LYP} + 0,19E_C^{LSD}. \quad (3.77)$$

Burke, Ernzerhof i Perdew [64, 65] zaproponowali funkcjonal hybrydowy PBE0, wolny od parametrów, a wkład dokładnego członu wymiennego został ustalony na gruncie rozważań teoretycznych na 25%. Postać funkcjonału jest następująca:

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + 0,25(E_X^{HF} - E_X^{PBE}). \quad (3.78)$$

Znalazł on szerokie zastosowanie w obliczeniach własności molekularnych [66, 67].

Rozdział 4

Metody obliczania własności elektrycznych

4.1 Metoda sumy po stanach

Metoda sumy po stanach SOS (ang. Sum Over States) wykorzystuje zależności wyprowadzone w rachunku zaburzeń. Wyrażenie na energię układu molekularnego zaburzonego stałym, jednorodnym polem elektrycznym (operator zaburzenia: $\hat{H} = -\mu \cdot F$) można zapisać jako:

$$E_m = E_m^0 - \langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_m \rangle \cdot F + \sum_n' \frac{[\langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle \cdot F][\langle \Psi_n | \hat{\mu} | \Psi_m \rangle \cdot F]}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \dots, \quad (4.1)$$

gdzie prim oznacza, że w sumowaniu pomija się stan m . Pierwszy składnik sumy to energia układu niezaburzonego, drugi składnik odpowiada oddziaływaniu trwałego momentu dipolowego molekuly z zewnętrznym polem elektrycznym, kolejny człon uwzględnia oddziaływanie indukowanego momentu dipolowego z polem zaburzającym itd. Przekształcając wyrażenie opisujące oddziaływanie indukowanego momentu dipolowego z zaburzającym polem elektrycznym możemy zapisać zależność na polaryzowalność układu molekularnego w stanie m :

$$\alpha_{m,\alpha\beta} = 2 \sum_n' \frac{\langle \Psi_m | \hat{\mu}_\alpha | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\mu}_\beta | \Psi_m \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (4.2)$$

Jeżeli stan m jest stanem podstawowym, to zależność na polaryzowalność stanu podstawowego jest następująca:

$$\alpha_{0,\alpha\beta} = 2 \sum_n \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_\alpha | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\mu}_\beta | \Psi_0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}. \quad (4.3)$$

Podobnie jak dla polaryzowalności dipolowo-dipolowej można wyprowadzić zależności na własności elektryczne wyższych rzędów. Praktyczna realizacja metody SOS jest dosyć kłopotliwa ze względu na konieczność sumowania po stanach wzbudzonych.

4.2 Metoda propagatorów

Propagator (funkcja Green'a) dla dwóch zależnych od czasu operatorów $P(t)$ i $Q(t')$ definiuje się [68]:

$$\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle = -i\theta(t - t') \langle \Psi_0 | P(t) Q(t') | \Psi_0 \rangle \pm \langle \Psi_0 | Q(t) P(t') | \Psi_0 \rangle, \quad (4.4)$$

gdzie: θ to nieciągła w zerze funkcja Heaviside'a ($\theta(x) = 0$ gdy $x < 0$ i $\theta(x) = 1$ gdy $x > 0$). Propagator można przekształcić poprzez transformację Fouriera do reprezentacji spektralnej, czyli do postaci w której propagator jest zależny od częstotliwości ω :

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_\omega = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle 0 | P | k \rangle \langle k | Q | 0 \rangle}{\omega - E_i + E_0 + i\eta} - \frac{\langle 0 | Q | k \rangle \langle k | P | 0 \rangle}{\omega + E_k - E_0 - i\eta}, \quad (4.5)$$

gdzie η jest infinityzmalnie małą wartością, która gwarantuje poprawność transformacji. Zależność 4.5 może zostać uznana za definicję odpowiedzi liniowej P na zaburzenie Q , którym może być np. pole elektryczne. Jeżeli $\omega = 0$, czyli zaburzenie jest niezależne od czasu i $P = Q$, wówczas wyrażenie 4.5 można utożsamić z zależnością na poprawkę drugiego rzędu dla energii w rachunku zaburzeń - propagator determinuje własności statyczne. Jeżeli $\omega \neq 0$ wówczas możliwe jest wyznaczenie własności dynamicznych, czyli zależnych od częstotliwości. W odróżnieniu od procedury sumowania po stanach (SOS), wyznaczenie propagatora można sprowadzić do rozwiązania

układu równań liniowych. Propagator w reprezentacji czasowej przekształca się do postaci komutatorowej:

$$\langle\langle P(t); Q(t') \rangle\rangle = -i\theta(t - t')\langle\Psi_0[P(t), Q(t')]\Psi_0\rangle, \quad (4.6)$$

gdzie:

$$[P(t), Q(t')] = P(t)Q(t') - Q(t')P(t). \quad (4.7)$$

Wykorzystując równanie ruchu Heisenberga:

$$i\frac{dP(t)}{dt} = [P(t), H] \quad (4.8)$$

oraz powracając do reprezentacji spektralnej z wykorzystaniem zależności $\langle\langle [P, H]; Q \rangle\rangle = \langle\langle P; [H, Q] \rangle\rangle$ można przedstawić propagator w postaci nieskończonego szeregu wartości oczekiwanych:

$$\begin{aligned} \langle\langle P; Q \rangle\rangle_\omega &= \omega^{-1}\langle\Psi_0|[P, Q]|\Psi_0\rangle \\ &+ \omega^{-2}\langle\Psi_0|[P, [H, Q]]|\Psi_0\rangle + \omega^{-3}\langle\Psi_0|[P, [H, [H, Q]]]|\Psi_0\rangle + \dots \end{aligned} \quad (4.9)$$

Następnie należy zdefiniować tzw. superoperatory: identyczności \hat{I} oraz Hamiltona \hat{H} , które działają na operator Q w następujący sposób:

$$\hat{I}Q = Q \quad (4.10)$$

$$\hat{H}Q = [H, Q] \quad (4.11)$$

$$\hat{H}^2Q = [H, [H, Q]] \quad (4.12)$$

$$\hat{H}^3Q = [H, [H, [H, Q]]] \quad (4.13)$$

Stosując superoperatory, nieskończoną sumę 4.9 można zapisać jako:

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_\omega = \langle \Psi_0 | P, (\omega \hat{I} - \hat{H})^{-1} Q | \Psi_0 \rangle. \quad (4.14)$$

Dokonując transformacji równania 4.14 poprzez „projekcję wewnętrzną” na układ zupełny operatorów wzbudzeń oraz operatorów de-ekscytacji h otrzymuje się równanie:

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_\omega = (P|h)(h|\omega \hat{I} - \hat{H}|h)^{-1}(h|Q). \quad (4.15)$$

Jeżeli operatory P/Q odpowiadają za kreowanie bądź anihilowanie elektronu, wówczas mamy do czynienia z propagatorem elektronowym, który może posłużyć do wyznaczania potencjału jonizacji lub też powinowactwa elektronowego. Natomiast gdy operatory P/Q zachowują bez zmian liczbę obsadzeń, wówczas propagator nazywamy polaryzacyjnym i może on posłużyć do wyznaczania odpowiedzi układu molekularnego na działające zaburzenie. Dla propagatora elektronowego operator h możemy zapisać jako:

$$h = \{h_1, h_3, h_5, \dots\}, \quad (4.16)$$

gdzie: h_1 - odpowiada za kreację bądź anihilację elektronu, h_3 - kreacja lub anihilacja elektronu połączona z wzbudzeniem pojedynczym, h_5 - kreacja lub anihilacja elektronu połączona z podwójnym wzbudzeniem, itd. W przypadku propagatora polaryzacyjnego operator h zapisujemy następująco:

$$h = \{h_2, h_4, h_6, \dots\}, \quad (4.17)$$

gdzie: h_2 - generuje wszystkie wzbudzenia pojedyncze, h_4 - odpowiada za wszystkie wzbudzenia podwójne, itd. Uwzględniając wszystkie możliwe pobudzenia otrzymuje się rozwiązanie dokładne (analogia do Full CI). Najczęściej stanem referencyjnym $|\Psi_0\rangle$

w metodzie propagatorów jest funkcja falowa Hartree-Focka lub MCSCF. Najprostszymi wariantami, ograniczającymi się do wyboru funkcji HF jako stanu referencyjnego oraz obcięcie operatora h do wyrazu h_2 , znany jest pod nazwą RPA (ang. Random Phase Approximation). Dla wariantu statycznego ($\omega = 0$) uzyskane równania są identyczne jak w metodzie TDHF (ang. Time-Dependent Hartree-Fock).

Ograniczając operator h do elementu h_2 i rozdzielając go na dwie części: e - wzbudzenie (ang. excitation), d - wygaszenie (ang. de-excitation), można wówczas zapisać propagator w następującej postaci:

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_\omega = \begin{pmatrix} (P|e) & (P|d) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega 1 - A & -B \\ -B & -\omega 1 - A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (e|Q) \\ (d|Q) \end{pmatrix}, \quad (4.18)$$

gdzie:

$$A = (e|\hat{H}|e) = \langle 0|[d, [H, e]]|0\rangle, \quad (4.19)$$

$$B = (d|\hat{H}|e) = \langle 0|[e, [H, e]]|0\rangle, \quad (4.20)$$

$$(P|e) = \langle 0|[P^\dagger, e]|0\rangle. \quad (4.21)$$

Ze względu na duży wymiar macierzy inwersji posługiwanie się w obliczeniach równaniem 4.18 jest niepraktyczne. W celu uproszczenia rozwiązuje się je w dwóch etapach. W pierwszym etapie wyznacza się wektor X :

$$\begin{pmatrix} \omega 1 - A & -B \\ -B & -\omega 1 - A \end{pmatrix} X = \begin{pmatrix} (e|Q) \\ (d|Q) \end{pmatrix}, \quad (4.22)$$

a w drugim etapie rozwiązuje równanie:

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_\omega = \begin{bmatrix} (P|e) & (P|d) \end{bmatrix} X. \quad (4.23)$$

Sformułowano również teorię propagatorów w ramach metody sprzężonych klastrow [69, 70]. Metoda propagatorów pozwala na obliczanie własności molekularnych,

bez konieczności wyznaczania wszystkich niezbędnych stanów wzbudzonych, co jest konieczne np. w metodzie sumy po stanach.

4.3 Metoda analitycznego wyznaczania własności elektrycznych jako pochodnych energii

Metoda ta polega na analitycznym różniczkowaniu energii układu na który działa zaburzenie np. pole elektryczne. Hamiltonian takiego układu molekularnego składa się z części niezaburzonej H_0 oraz zaburzenia P , którego siłę określa współczynnik λ :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{P}. \quad (4.24)$$

Energię układu zaburzonego można przedstawić zależnością:

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}_0 + \lambda \hat{P} | \Psi(\lambda) \rangle. \quad (4.25)$$

W metodzie pochodnych własność molekularną oblicza się jako pochodną energii po zaburzeniu. Pierwsza pochodna energii po λ jest równa:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = 2 \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} | \hat{H}_0 + \lambda \hat{P} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{P} | \Psi \rangle. \quad (4.26)$$

Gdy λ dąży do 0:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi_0 | \hat{P} | \Psi_0 \rangle + 2 \langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle. \quad (4.27)$$

Funkcja falowa zależy od zaburzenia pośrednio poprzez współczynniki orbitali molekularnych C oraz funkcje bazy χ :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} = \frac{\partial \Psi}{\partial \chi} \frac{\partial \chi}{\partial \lambda} + \frac{\partial \Psi}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial \lambda}. \quad (4.28)$$

Upraszczając zagadnienie założymy, że funkcje bazy nie zależą od zaburzenia, wówczas zależność 4.28 przyjmuje postać:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} = \frac{\partial \Psi}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial \lambda}. \quad (4.29)$$

Podstawiając zależność 4.29 do równania 4.27, uzyskujemy wyrażenie na własność pierwszego rzędu:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi_0 | \hat{P} | \Psi_0 \rangle + 2 \frac{\partial C}{\partial \lambda} \langle \frac{\partial C}{\partial \lambda} | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle. \quad (4.30)$$

Jeżeli funkcja falowa jest w pełni wariacyjna (HF, MCSCF), wówczas drugi człon wyrażenia 4.30 znika i otrzymujemy:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi_0 | \hat{P} | \Psi_0 \rangle. \quad (4.31)$$

Równanie 4.31 znane jest jako twierdzenie Hellmana-Feynmana.

Aby wyznaczyć własność drugiego rzędu, należy obliczyć drugą pochodną energii po zaburzeniu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} = & 2 \langle \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \lambda^2} | \hat{H}_0 + \lambda \hat{P} | \Psi \rangle + \\ & + 4 \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} | \hat{P} | \Psi \rangle + 2 \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} | \hat{H}_0 + \lambda \hat{P} | \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \rangle. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Jeżeli siła zaburzenia w granicy zmierza do zera, to wyrażenia 4.32 redukuje się do:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} = 2 \langle \frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial \lambda^2} | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle + 4 \langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} | \hat{P} | \Psi_0 \rangle + 2 \langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} | \hat{H}_0 | \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} \rangle. \quad (4.33)$$

Gdy funkcja falowa jest w pełni wariacyjna, to wyrażenie na drugą pochodną przybiera postać:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} = 2 \langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} | \hat{P} | \Psi_0 \rangle. \quad (4.34)$$

W metodzie analitycznych pochodnych dla funkcji falowych w pełni wariacyjnych, obowiązuje znana z rachunku zaburzeń Rayleigha-Schrödingera (RSPT) zasada $2n+1$. Znajomość funkcji falowej n -tego rzędu pozwala na wyznaczenie własności molekularnej rzędu $2n+1$. W przypadkach, gdy wyznaczana jest własność drugiego rzędu, lub też własność pierwszego rzędu dla funkcji nie w pełni wariacyjnej, wówczas konieczna jest znajomość $\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda}$ oraz $\frac{\partial C}{\partial \lambda}$. W praktyce $\frac{\partial C}{\partial \lambda}$ można wyznaczyć metodą CPHF (Coupled Perturbed Hartree-Fock) [71], lub też zastosować technikę mnożników Lagrange’a, w której wyznaczenie $\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda}$ zostało zastąpione poszukiwaniem niezależnych od zaburzenia mnożników Lagrange’a. Metoda Lagrange’a ma ogromną zaletę gdyż przywraca dla funkcji niewariacyjnych (takich jak: MBPT oraz CC) regułę $2n+1$.

4.4 Metoda skończonego zaburzenia

W metodzie skończonego zaburzenia FF (ang. Finite Field) [72, 73] na cząsteczkę bądź atom działa zewnętrzne, jednorodne pole elektryczne. Wówczas własności elektryczne pierwszego, drugiego, czy też wyższych rzędów można obliczyć przez numeryczne różniczkowanie energii układu zaburzonego. W standardowej metodzie FF do Hamiltonianu dodaje się operator zaburzenia, określający natężenie pola elektrycznego w danym kierunku. Alternatywą dla tej procedury jest wygenerowanie pola elektrycznego poprzez umieszczenie dodatkowych ładunków elektrycznych w odpowiedniej odległości od badanego układu molekularnego. Energię cząsteczki zaburzonej zewnętrznym, jednorodnym i statycznym polem elektrycznym F można rozwinąć w szereg Taylora 2.12. Z zależności 2.12 wynika, iż obliczając energię układu molekularnego dla skończonych wartości pól i ich pochodnych, można wyznaczyć kolejne wyrazy rozwinięcia, czyli własności elektryczne. Stosując równanie 2.12 można wyprowadzić następujące zależności, które dla przejrzystości zawierają tylko elementy diagonalne polaryzowalności oraz hiperpolaryzowalności:

$$E(F_i) = E^0 - \mu_i^0 F_i - \frac{1}{2} \alpha_{ii} F_i^2 - \frac{1}{6} \beta_{iii} F_i^3 - \frac{1}{24} \gamma_{iiii} F_i^4 + \dots \quad (4.35)$$

$$E(-F_i) = E^0 + \mu_i^0 F_i - \frac{1}{2}\alpha_{ii}F_i^2 + \frac{1}{6}\beta_{iii}F_i^3 - \frac{1}{24}\gamma_{iiii}F_i^4 + \dots \quad (4.36)$$

$$E(2F_i) = E^0 - 2\mu_i^0 F_i - 2\alpha_{ii}F_i^2 - \frac{4}{3}\beta_{iii}F_i^3 - \frac{2}{3}\gamma_{iiii}F_i^4 + \dots \quad (4.37)$$

$$E(-2F_i) = E^0 + 2\mu_i^0 F_i - 2\alpha_{ii}F_i^2 + \frac{4}{3}\beta_{iii}F_i^3 - \frac{2}{3}\gamma_{iiii}F_i^4 + \dots \quad (4.38)$$

Stosując kombinacje (sumy lub różnice) powyższych zależności na energię:

$$E(F_i) + E(-F_i) = 2E^0 - \alpha_{ii}F_i^2 - \frac{1}{12}\gamma_{iiii}F_i^4 + \dots \quad (4.39)$$

$$E(F_i) - E(-F_i) = -2\mu_i^0 F_i - \frac{1}{3}\beta_{iii}F_i^3 + \dots \quad (4.40)$$

$$E(2F_i) + E(-2F_i) = 2E^0 - 4\alpha_{ii}F_i^2 - \frac{4}{3}\gamma_{iiii}F_i^4 + \dots \quad (4.41)$$

$$E(2F_i) - E(-2F_i) = -4\mu_i^0 F_i - \frac{8}{3}\beta_{iii}F_i^3 + \dots \quad (4.42)$$

Następnie korzystając z równań 4.39, 4.40, 4.41, 4.42 wyprowadza się zależności po-

zwalające obliczyć np. moment dipolowy, polaryzowalność dipolowo-dipolową oraz pierwszą i drugą hiperpolaryzowalność:

$$\mu_i^0 = \frac{-\frac{2}{3} [E(F_i) - E(-F_i)] + \frac{1}{12} [E(2F_i) - E(-2F_i)]}{F_i}, \quad (4.43)$$

$$\alpha_{ii} = \frac{\frac{5}{2} E^0 + \frac{4}{3} [E(F_i) - E(-F_i)] + \frac{1}{12} [E(2F_i) + E(-2F_i)]}{F_i^2}, \quad (4.44)$$

$$\beta_{iii} = \frac{-\frac{1}{2} [E(2F_i) - E(-2F_i)] + [E(F_i) - E(-F_i)]}{F_i^3}, \quad (4.45)$$

$$\gamma_{iiii} = \frac{[E(F_i) + E(-F_i)] - [E(2F_i) + E(-2F_i)] - 6E^0}{F_i^4}. \quad (4.46)$$

Z uwagi na fakt, że kolejne własności elektryczne są zależne od coraz wyższych potęg pola i jego pochodnych, to energia stosowana do numerycznych obliczeń tych własności powinna zostać obliczona z odpowiednio dużą precyzją numeryczną. Bardzo dokładne obliczenia energii często powodują kłopoty ze zbieżnością, co znacząco wydłuża czas obliczeń. Aby uniknąć tych problemów należałoby zastosować wyższe natężenie zaburzającego pola elektrycznego, co jednak jest sprzeczne z definicją momentów multipolowych, których poprawne wyznaczenie wymaga stosowania jak najmniejszego zaburzenia w granicy zmierzającego do zera. Użycie silniejszego pola zaburzającego powoduje wzrost znaczenia wyższych wyrazów rozwinięcia 2.12. Zatem należy stosować pola zaburzające o natężeniu na tyle małym, aby momenty multipolowe były wyznaczone poprawnie, a jednocześnie natężenie pola powinno być na tyle duże, by nie powodować problemów numerycznych. Dotychczas prowadzone badania [74] wskazują, że najbardziej efektywne jest stosowanie pól o natężeniu rzędu

$10^{-3} - 10^{-4}$ jednostki atomowej natężenia pola elektrycznego. Metoda numeryczna wymaga przeprowadzenia wielu obliczeń, gdyż aby wykonać numeryczne różniczkowanie należy obliczyć energię dla kilku pól, czyli kilkakrotnie powtórzyć procedurę obliczeniową, dodając do tego jeszcze liczbę niezależnych składowych dla każdej z wyznaczanych własności (tabele 2.1 oraz 2.2), co prowadzi do znaczącej liczby obliczeń. Zaletą metody numerycznej jest jej uniwersalność, gdyż pozwala na wyznaczenie własności elektrycznych, niezależnie od metody zastosowanej do obliczania energii, można ją więc stosować dla dowolnej funkcji falowej.

Rozdział 5

Bazy funkcyjne

5.1 Charakterystyka baz funkcyjnych stosowanych w obliczeniach własności elektrycznych

Jednym z najważniejszych problemów obliczeń kwantowo-chemicznych, decydującym o jakości otrzymywanych wyników jest wybór bazy funkcyjnej. Dobra baza funkcyjna powinna pozwalać na uzyskanie jak najlepszych wyników, łatwo i szybko rozwiązywalnych całek, oraz posiadać jak najmniejszą liczbę funkcji. Konstrukcja bazy zależy od zamierzonego jej użycia np. do wyznaczania geometrii, obliczeń energii czy własności elektrycznych. Baza funkcyjna przeznaczona do obliczeń własności elektrycznych powinna spełniać następujące kryteria:

1. jak najdokładniej opisywać zewnętrzne obszary rozkładu gęstości elektronowej
 - zawierać funkcje dyfuzyjne
2. posiadać funkcje polaryzacyjne (np. orbital p dla atomu H, orbital d dla atomu C (pierwsza powłoka polaryzacyjna))

Funkcje polaryzacyjne są to funkcje mające większe wartości pobocznej liczby kwantowej l niż orbitale konieczne do opisu stanu podstawowego danego atomu np. funkcje p dla atomu wodoru. Wykładniki dla funkcji polaryzacyjnych nie mogą być otrzymane z obliczeń metodą Hartree-Focka, jednakże można je oszacować metodami uwzględniającymi korelację elektronową. Funkcje polaryzacyjne są zwykle dodawane jako funkcje nieskontraktowane. Bazy funkcyjne są również często uzupełniane funkcjami dyfuzyj-

nymi. Charakteryzują je małe wykładniki i są stosowane w obliczeniach własności elektrycznych oraz poprawnego opisu anionów i słabych wiązań.

5.2 Baza Pol oraz HyPol

Najczęściej w obliczeniach kwantowo-chemicznych używa się orbitali gaussowskich, które są również funkcjami falowymi oscylatora harmonicznego. Zauważono, że orbitale gaussowskie pod wpływem jednorodnego pola elektrycznego zmieniają się podobnie, jak funkcje falowe oscylatora harmonicznego - przesuwają się. Modelując zachowanie oscylatora harmonicznego w zewnętrznym, jednorodnym polu elektrycznym Sadlej opracował bazę Pol, przeznaczoną do obliczeń momentu dipolowego oraz polaryzowalności [75]. Baza ta, przy stosunkowo niewielkich rozmiarach, pozwala na uzyskanie rezultatów bliskich wartościom eksperymentalnym dzięki wprowadzeniu w sposób systematyczny funkcji polaryzacyjnych.

Punktem wyjścia jest przedstawienie niezaburzonego orbitalu atomowego $\phi(r; 0)$ w postaci liniowej kombinacji znormalizowanych prymitywnych orbitali Gaussa (GTO - Gaussian Type Orbitals) o wykładnikach α_μ i scentrowanych na jądrach atomowych $R(0)$:

$$\phi(r; 0) = \sum_{\mu} c_{\mu}(0) \chi_{\mu}(r; R(0), \alpha_{\mu}). \quad (5.1)$$

Orbitale zaburzone, czyli przesunięte pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego o natężeniu F , można zapisać jako:

$$\phi(r; F) = \sum_{\mu} c_{\mu}(0) \chi_{\mu}(r; R(F), \alpha_{\mu}). \quad (5.2)$$

Rozwijając wyrażenie 5.2 w szereg wyznaczamy poprawkę pierwszego rzędu dla niezaburzonej funkcji falowej:

$$\phi^{(1)}(r; 0) = \sum_{\mu} c_{\mu}^{(1)}(0) \chi_{\mu}(r; R(0), \alpha_{\mu}) + \sum_{\mu} c_{\mu}(0) \chi_{\mu}^{(1)}(r; R(0), \alpha_{\mu}), \quad (5.3)$$

gdzie: $c_\mu^{(1)}(0)$ oraz $\chi_\mu^{(1)}(r; R(0), \alpha_\mu)$ oznaczają pierwsze pochodne współczynników rozwinięcia i zaburzonych orbitali GTO, obliczanych przy natężeniu pola zmierzającym do zera.

Zaburzone orbitale pierwszego rzędu uważa się za nowe funkcje, które dodawane są do bazy pierwotnej, jednakże w tej formie zależą one od współczynnika $c_\mu^{(1)}(0)$ oraz parametru $\lambda(\alpha_\mu)$, powstałego z różniczkowania wyrażenia $\chi_\mu(r; R(0), \alpha_\mu)$. Upraszczając wzór 5.3 należy zauważyć, że pierwsza suma przebiega po funkcjach już występujących w bazie pierwotnej, dlatego też wyraz ten można odrzucić. Wówczas wyrażenie 5.3 przyjmuje postać:

$$\phi^{(1)}(r; 0) \approx \sum_{\mu} c_\mu(0) \chi_\mu^{(1)}(r; R(0), \alpha_\mu). \quad (5.4)$$

W ten sposób otrzymuje się zbiór nowych funkcji, którym przypisujemy poboczną liczbę kwantową (l): $\chi_{\mu,l}(r; R(0), \alpha_\mu)$. Następnie należy utworzyć liniową kombinację znormalizowanych i zależnych od zewnętrznego pola elektrycznego orbitali GTO o podwyższonej i pomniejszonej o jeden pobocznej liczbie kwantowej:

$$\chi_{\mu,l}(r; R(0), \alpha_\mu) = \alpha_\mu \lambda(\alpha_\mu) [\alpha_{l-1} \chi_{\mu,l-1}(r; R(0), \alpha_\mu) + \alpha_{l+1} \chi_{\mu,l+1}(r; R(0), \alpha_\mu)]. \quad (5.5)$$

Orbital o pobocznej liczbie kwantowej ($l - 1$) można odrzucić, ponieważ jest on już zawarty w bazie pierwotnej. Zastępując wykładnik α_{l+1} proporcjonalnym do niego wykładnikiem bazy pierwotnej $\alpha_\mu^{-\frac{1}{2}}$ otrzymujemy postać pierwszego orbitalu spolaryzowanego:

$$\phi^{(1)}(r; 0) \approx \sum_{\mu} c_\mu(0) \lambda(\alpha_\mu) \alpha_\mu^{-\frac{1}{2}} \chi_{\mu,l+1}(r; R(0), \alpha_\mu), \quad (5.6)$$

który po normalizacji przyjmuje postać:

$$\phi^{(1)}(r; 0) = N \sum_{\mu} c_\mu(0) \alpha_\mu^{-\frac{1}{2}} \chi_{\mu,l+1}(r; R(0), \alpha_\mu). \quad (5.7)$$

Iloczyn $c_\mu(0)\alpha_\mu^{-\frac{1}{2}}$ traktuje się jako nowy współczynnik kontrakcji.

Baza Pol dla atomu wodoru zawiera 9 funkcji [3s2p], dla pierwiastków drugiego okresu 24 funkcje [5s3p2d], a dla atomów trzeciego okresu schemat kontrakcji jest następujący [7s5p2d] (32 funkcje bazy). Na podstawie bazy Pol stworzono bazę HyPol [76], będącą rozszerzeniem bazy podstawowej poprzez dodanie drugiej powłoki polaryzacyjnej i służącej do bardzo dokładnych obliczeń hiperpolaryzowalności [77]. Schemat kontrakcji bazy HyPol jest następujący: dla atomu wodoru [3s3p2d] 22 funkcje, dla atomów drugiego okresu [5s3p3d2f] 43 funkcje, a dla atomów trzeciego okresu [7s5p3d2f] 51 funkcji. Stworzone również zostały warianty bazy Pol i HyPol przeznaczone do obliczeń uwzględniających poprawki relatywistyczne - Pol_{dk} oraz HyPol_{dk}. W 2005 roku opracowano kolejne modyfikacje bazy Pol: Z2Pol, Z3Pol - będące bazami mniejszymi, pozwalającymi jednak uzyskać satysfakcjonujące rezultaty obliczeń własności elektrycznych, zwłaszcza w przypadku większych cząsteczek, dla których obliczenia w bazach zawierających więcej funkcji byłyby długotrwałe.

5.3 Baza Z3Pol

Modyfikacją polaryzacyjnej bazy Pol jest opracowana na jej podstawie baza Z3Pol [78]. Jest to baza mniejsza, jednakże pozwalająca na uzyskanie rezultatów niewiele odbiegających od wyników obliczonych z wykorzystaniem pierwowzoru. Dla atomu wodoru liczba funkcji bazy została obniżona do sześciu [3s1p], natomiast w przypadku atomów drugiego okresu schemat kontrakcji jest następujący [4s3p1d] (18 funkcji bazy). Zastosowane modyfikacje pozwalają na skrócenie czasu obliczeń oraz znacząco obniżają ich kosztocłonność.

5.4 Bazy aug-cc-pVXZ

Bazy typu cc-pVXZ (correlation consistent) zostały stworzone w systematyczny sposób przez Dunninga [79] do obliczeń energii metodami uwzględniającymi korelację elektronową. W oparciu o bazy cc-pVXZ Dunning i Woon [80] stworzyli bazy aug-cc-pVXZ (augmented correlation consistent) przez dodanie funkcji dyfuzyjnych. Bazy

rozszerzone są przeznaczone do obliczeń energii, własności stanów wzbudzonych, własności elektrycznych oraz poprawnego opisu anionów. Ze względu na dobrą jakość uzyskiwanych rezultatów oraz systematyczność ich generowania, bazy cc-pVXZ oraz aug-cc-pVXZ są jednymi z najczęściej wykorzystywanych baz funkcyjnych w obliczeniach kwantowo-chemicznych, ułatwiające ocenę poprawek do obliczanych wielkości w obrębie danej metody ze wzrostem liczby funkcji bazowych. Jednakże systematyczność generowania baz typu aug-cc-pVXZ powoduje szybki wzrost liczby funkcji, co znacząco zwiększa kosztocłonność obliczeń.

Tabela 5.1: Bazy funkcyjne - sposób kontrakcji oraz liczba funkcji bazy.

Baza	Sposób kontrakcji			Liczba funkcji		
	H	C, N, O, F	P, S	H	C, N, O, F	P, S
Z3Pol	3s1p	4s3p1d	5s4p1d	6	18	22
Pol	3s2p	5s3p2d	7s5p2d	9	24	32
HyPol	3s3p2d	5s3p3d2f	7s5p3d2f	22	43	51
cc-pVTZ	3s2p1d	4s3p2d1f	5s4p2d1f	14	30	34
cc-pVQZ	4s3p2d1f	5s4p3d2f1g	6s5p3d2f1g	30	55	59
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	6s5p4d3f2g1h	7s6p4d3f2g1h	55	91	95
aug-cc-pVTZ	4s3p2d	5s4p3d2f	6s5p3d2f	23	46	50
aug-cc-pVQZ	5s4p3d2f	6s5p4d3f2g	7s6p4d3f2g	46	80	84
aug-cc-pV5Z	6s5p4d3f2g	7s6p5d4f3g2h	8s7p5d4f3g2h	80	127	131
d-aug-cc-pVTZ	5s4p3d	6s5p4d3f	7s6p4d3f	32	62	66
d-aug-cc-pVQZ	6s5p4d3f	7s6p5d4f3g	8s7p5d4f3g	62	105	109
d-aug-cc-pV5Z	7s6p5d4f3g	8s7p6d5f4g3h	9s8p6d5f4g3h	105	163	167
t-aug-cc-pVTZ	6s5p4d	7s6p5d4f	8s7p5d4f	41	78	82
t-aug-cc-pVQZ	7s6p5d4f	8s7p6d5f4g	9s8p6d5f4g	78	130	134
t-aug-cc-pV5Z	8s7p6d5f4g	9s8p7d6f5g4h	10s9p7d6f5g4h	130	199	203

Porównanie wybranych baz funkcyjnych (schemat kontrakcji, liczba funkcji bazy) przedstawiono w tabeli 5.1.

Rozdział 6

Własności molekularne badanych cząsteczek

6.1 Fluorowodór, ozon

Dla dwóch wybranych układów molekularnych: fluorowodoru oraz cząsteczki ozonu wykonano obliczenia geometrii optymalnej oraz własności molekularnych: częstości harmonicznej, momentu dipolowego, składowych, anizotropii oraz wartości średniej tensora polaryzowalności dipolowej dla stanu podstawowego oraz częstości harmonicznej, wertykalnej i adiabatycznej energii wzbudzenia elektronowego, momentu dipolowego, składowych, anizotropii oraz wartości średniej tensora polaryzowalności dipolowej dla stanów wzbudzonych (trzy najniżej leżące stany singletowe posiadające minimum na krzywej energii potencjalnej oraz trzy najniżej leżące stany trypletowe, również posiadające minimum na krzywej energii potencjalnej). Obliczenia dla stanu podstawowego wykonano metodami CCSD oraz CCSDT, natomiast obliczenia dla stanów wzbudzonych metodą równań ruchu w wariantach: EOM-CCSD oraz EOM-CCSDT. W obliczeniach zastosowano rozszerzone bazy funkcyjne Dunninga: aug-cc-pVTZ, d-aug-cc-pVTZ, t-aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, aug-cc-pV5Z oraz bazy: Pol i HyPol. Obliczenia własności elektrycznych w stanie podstawowym wykonano dla geometrii eksperymentalnych (HF: $R=0.9168 \text{ \AA}$; O_3 : $R=1.2717 \text{ \AA}$, $\theta = 116.78^\circ$), natomiast obliczenia momentu dipolowego oraz polaryzowalności dipolowej stanów wzbudzonych dla geometrii optymalnej danego stanu wzbudzonego, uzyskanej metodą

EOM-CCSD w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ. Obliczenia dla cząsteczek fluorowodoru oraz ozonu przeprowadzono z zamrożeniem elektronów powłok wewnętrznych: HF - jeden orbital, O₃ - trzy orbitale.

6.1.1 Geometria optymalna, częstość harmoniczna, energia wzbudzenia oraz własności elektryczne cząsteczki fluorowodoru

Geometria optymalna oraz własności molekularne cząsteczki fluorowodoru zostały obliczone dla stanu podstawowego oraz sześciu stanów wzbudzonych: $B^1\Sigma^+(\pi \rightarrow 3p\pi/\sigma \rightarrow \sigma^*)$, $^1\Pi(\pi \rightarrow 3s)$, $^1\Delta(\pi \rightarrow 3p\pi)$, $^3\Pi(\pi \rightarrow 3s)$, $^3\Sigma^+(\pi \rightarrow 3p\pi)$ i $^3\Delta(\pi \rightarrow 3p\pi)$, dla których krzywa energii potencjalnej posiada minimum.

Geometria optymalna oraz częstość harmoniczna stanu podstawowego cząsteczki fluorowodoru

W tabeli 6.1 zebrano rezultaty obliczeń optymalnej długości wiązania oraz częstości harmonicznej dla stanu podstawowego cząsteczki fluorowodoru metodami CCSD oraz CCSDT. Obliczona metodą CCSDT w bazie funkcyjnej aug-cc-pV5Z długość wiązania cząsteczki HF pozostaje w doskonałej zgodności z eksperymentalną długością wiązania i różni się od niej o 0.0004 Å. Uwzględnienie operatora wzbudzeń trzykrotnych powoduje wydłużenie wiązania średnio o 0.5%. Systematyczne zwiększanie liczby funkcji bazy w szeregu: aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, aug-cc-pV5Z powoduje skrócenie wiązania w cząsteczce fluorowodoru z 0.9182 Å do 0.9144 Å dla metody CCSD oraz z 0.9210 Å do 0.9173 Å dla metody CCSDT. Długości wiązań obliczone dla baz funkcyjnych aug-cc-pVQZ oraz aug-cc-pV5Z są do siebie bardzo zbliżone (różnice nie przekraczają 0.1%). Warty zauważenia jest fakt, iż dodanie do bazy funkcji dyfuzyjnych ma niewielki wpływ na obliczoną geometrię optymalną stanu podstawowego cząsteczki fluorowodoru. Odległość międzyatomowa w cząsteczce fluorowodoru obliczona w bazach Pol oraz HyPol jest większa niż wartość obliczona z użyciem baz Dunninga i różni się od wartości eksperymentalnej o 1.2% (CCSDT/Pol) oraz 1.0% (CCSDT/HyPol).

Częstość harmoniczna obliczona w największej z użytych baz funkcyjnych me-

Tabela 6.1: Optymalna długość wiązania (Å) oraz częstość harmoniczna (cm^{-1}) stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ cząsteczki fluorowodoru.

	R		ω	
	CCSD	CCSDT	CCSD	CCSDT
Pol	0.9255	0.9276	4113	4073
HyPol	0.9235	0.9258	4107	4065
aug-cc-pVTZ	0.9182	0.9210	4170	4122
d-aug-cc-pVTZ	0.9185	0.9213	4168	4122
t-aug-cc-pVTZ	0.9184	0.9212	4168	4121
aug-cc-pVQZ	0.9149	0.9178	4190	4141
d-aug-cc-pVQZ	0.9149	0.9177	4189	4140
aug-cc-pV5Z	0.9144	0.9173	4192	4143
Lit.	0.923 ^a		4148.64 ^a	
	0.91677 ^b		4139.7 ^b	
	0.9169 ^c		4138.9 ^c	
	0.91724 ^d		4142.91 ^d	
	0.91720 ^e		4136.9 ^e	
	0.922 ^f		4095.0 ^f	
	0.9173 ^g		4141.9 ^g	
	0.9173 ^h		4141.9 ^h	
Eks.	0.9168 ⁱ		4138.32 ⁱ	
	0.916984 ^j		4138.300 ^j	

^a [81] - MRD-CI/[6s4p1d/3s1p]+(s,p,d),

^b [82] - r_{12} -MR-ACPF-2,

^c [83] - estymacja,

^d [84] - CCSD(T)/aug-cc-pV6Z,

^e [85] - CCSDT1-R12/ET-A,

^f [86] - iCAS-CI/aug-cc-pVTZ+(s,p,d) dla F, (s,p) dla H,

^g [?] - CCSD(T)/aug-cc-pV5Z,

^h [87] - MRDCI/6-311G(3d2f,3p2d)+(2s,p) ,

ⁱ [88] - eksperyment,

^j [89] - eksperyment.

tołą sprzężonych klasterów z kompletnym uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych, podwójnych oraz potrójnych, pozostaje w doskonałej zgodności z wartością eksperymentalną: różnica wynosi 0.1%. Uwzględnienie wzbudzeń trzykrotnych obniża wartości częstości harmonicznego o około 1%.

Tabela 6.2: Optymalna długość wiązania (\AA) oraz częstość harmoniczna (cm^{-1}) stanu wzbudzonego $B^1\Sigma^+$ cząsteczki fluorowodoru.

	R		ω	
	EOM-CCSD	EOM-CCSDT	EOM-CCSD	EOM-CCSDT
Pol	1.9750	2.0689	1133	1129
HyPol	1.9709	2.0671	1126	1128
aug-cc-pVTZ	1.9839	2.0769	1107	1123
d-aug-cc-pVTZ	1.9835	2.0769	1105	1131
t-aug-cc-pVTZ	1.9833	2.0769	1105	1123
aug-cc-pVQZ	1.9880	2.0830	1103	1120
d-aug-cc-pVQZ	1.9866	2.0818	1102	1126
aug-cc-pV5Z	1.9833		1109	
Lit.	2.152 ^a		1131.2 ^a	
	2.060 ^b		1174.3 ^b	
	2.033 ^c		1042.8 ^c	
Eks.	2.0908 ^d		1159.18 ^d	

^a [81] - MRD-CI/[6s4p1d/3s1p],

^b [86] - iCAS-CI/aug-cc-pVTZ+(s,p,d) dla F, (s,p) dla H,

^c [90] - IVO-CASCI/aug-cc-pVTZ,

^d [88] - eksperyment.

Dodanie funkcji dyfuzyjnych do bazy funkcyjnej aug-cc-pVTZ powoduje niewielkie, nie przekraczające 0.1% obniżenie wartości częstości harmonicznego. Natomiast zwiększenie bazy funkcyjnej zarówno o funkcje dyfuzyjne jak i polaryzacyjne powoduje zwiększenie wartości częstości harmonicznego z 4170 cm^{-1} (aug-cc-pVTZ) do 4192 cm^{-1} (aug-cc-pV5Z) w metodzie CCSD oraz z 4122 cm^{-1} (aug-cc-pVTZ) do wartości

4143 cm⁻¹ (aug-cc-pV5Z) w metodzie CCSDT.

Geometria optymalna, częstość harmoniczna oraz energia wzbudzenia elektronowego stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru

Rezultaty obliczeń geometrii optymalnej oraz częstości harmonicznej stanu wzbudzonego $B^1\Sigma^+$ zebrano w tabeli 6.2. Stan $B^1\Sigma^+$ wykazuje charakter kowalencyjny dla mniejszych odległości międzyatomowych, natomiast wraz ze wzrostem R zaczyna przeważać charakter jonowy, a produktami dysocjacji są jony: $F^- (^1S_g)$ oraz H^+ [81]. Rezultaty obliczeń odległości międzyatomowej metodą EOM-CCSDT są o około 4.5% większe od uzyskanych metodą EOM-CCSD. Wpływ funkcji dyfuzyjnych na uzyskane wyniki jest niewielki - obserwuje się nieznaczne zmniejszenie wartości odległości międzyatomowej. Bazy funkcyjne Pol oraz HyPol generują krótsze wartości odległości międzyatomowej niż rozszerzone bazy Dunninga, jednak różnice nie przekraczają 1%. Dodanie do bazy aug-cc-pVTZ funkcji polaryzacyjnych oraz dyfuzyjnych powoduje zwiększenie odległości międzyatomowej z 1.9839 Å do 1.9880 Å dla metody obliczeniowej EOM-CCSD oraz z 2.0769 Å do 2.0830 Å dla metody EOM-CCSDT. Uzyskane rezultaty obliczeń długości wiązania pozostają w bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi np. odległość międzyatomowa obliczona w bazie aug-cc-pVQZ metodą EOM-CCSDT jest krótsza od wartości eksperymentalnej o 0.4%. Obliczone wartości częstości harmonicznej dla stanu $B^1\Sigma^+$ są nieco niższe od częstości eksperymentalnej, różnice nie przekraczają 5.0% dla metody EOM-CCSD i 3.5% dla metody EOM-CCSDT. Uwzględnienie pełnego wkładu pochodzącego od wzbudzeń trzykrotnych powoduje wzrost wartości częstości harmonicznej (z wyjątkiem bazy Pol), nie większy niż 2.5%. Dla stanu $B^1\Sigma^+$ cząsteczki fluorowodoru, przy pełnym włączeniu operatora wzbudzeń trzykrotnych zaobserwowano niestandardowe zjawisko równoczesnego wzrostu częstości harmonicznej i odległości międzyatomowej.

W tabeli 6.3 zebrano obliczone wartości wertykalnej oraz adiabatycznej energii wzbudzenia elektronowego stanu wzbudzonego $B^1\Sigma^+$. Dla energii wertykalnej różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi metodą EOM-CCSD i metodą EOM-CCSDT nie przekraczają 1.0%. Natomiast dla adiabatycznej energii wzbudzenia efekt związany z pełnym uwzględnieniem wzbudzeń trzykrotnych nie przekracza 7.0%, przy czym wartości uzyskane metodą EOM-CCSDT są niższe od wartości obliczonych me-

todą EOM-CCSD. Różnica pomiędzy teoretycznymi wartościami adiabatycznej energii wzbudzenia i wartością eksperymentalną nie przekracza 1.5%. Warty zauważenia jest fakt doskonałej zgodności adiabatycznej energii wzbudzenia uzyskanej w bazie HyPol metodą EOM-CCSDT z wartością eksperymentalną.

Tabela 6.3: Wertykalna oraz adiabatyczna energia wzbudzenia (eV) dla stanu wzbudzonego $B^1\Sigma^+$ cząsteczki fluorowodoru.

	T_v		T_e	
	EOM-CCSD	EOM-CCSDT	EOM-CCSD	EOM-CCSDT
Pol	14.199	14.281	11.174	10.495
HyPol	13.191	13.316	11.200	10.508
aug-cc-pVTZ	14.394	14.378	11.408	10.643
d-aug-cc-pVTZ	13.393	13.408	11.406	10.639
t-aug-cc-pVTZ	13.373	13.388	11.406	10.639
aug-cc-pVQZ	14.353	14.320	11.448	10.654
d-aug-cc-pVQZ	13.495	13.307	11.444	10.650
aug-cc-pV5Z	14.132		11.424	
Lit.		13.40 ^a		10.64 ^a
		14.582 ^b		
		13.2 ^c		10.7 ^c
		14.46 ^d		
Eks.				10.51 ^e

^a [91] - MRD-CI/[6s4p1d/3s1p],

^b [92] - FCI/aug-cc-pVDZ,

^c [86] - iCAS-CI/aug-cc-pVTZ+(s,p,d) dla F, (s,p) dla H,

^d [90] - IVO-CASCI/aug-cc-pVTZ,

^e [88] - eksperyment.

Rezultaty obliczeń geometrii optymalnej, częstości harmonicznej oraz wertykalnej i adiabatycznej energii wzbudzenia dla badanych stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru zebrano w dodatku A.

Rezultaty optymalizacji geometrii stanu podstawowego oraz stanów wzbudzonych zebrano w tabeli A.1. Jak już wspomniano wcześniej efekt uwzględnienia operatora T_3 powoduje zwiększenie odległości międzyatomowej dla analizowanych singletowych stanów wzbudzonych: $B^1\Sigma^+$ o około 4.5%, $^1\Pi$ o około 1% i $^1\Delta$ o 0.5%. Dla stanów $^1\Pi$ oraz $^3\Pi$ optymalne odległości międzyatomowe obliczone w bazach funkcyjnych Pol oraz aug-cc-pVTZ metodą EOM-CCSD, są o około 5% wyższe od wyników uzyskanych w pozostałych bazach funkcyjnych zawierających dodatkowe funkcje polaryzacyjne oraz dyfuzyjne. Efekt ten zanika dla bazy Pol, gdy obliczenia zostały wykonane metodą EOM-CCSDT. Zaobserwowane zależności świadczą o tym, iż bazy funkcyjne Pol oraz aug-cc-pVTZ ze względu na liczbę funkcji bazy oraz ich konstrukcję nie dość dobrze opisują stany: $^1\Pi$ oraz $^3\Pi$. Różnice w uzyskanych rezultatach pomiędzy bazami d-aug-cc-pVTZ oraz t-aug-cc-pVTZ zarówno dla metody EOM-CCSD jak i EOM-CCSDT, są niewielkie, co świadczy o tym, że wprowadzenie do bazy d-aug-cc-pVTZ kolejnych funkcji dyfuzyjnych ma niewielki wpływ na wyznaczane długości wiązań singletowych i trypletowych stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru. Warty zauważenia jest fakt, że baza HyPol, która dla cząsteczki HF zawiera tylko 65 funkcji bazy, pozwoliła na uzyskanie rezultatów zbliżonych do baz funkcyjnych znacznie większych: d-aug-cc-pVTZ (94 funkcje bazy dla cząsteczki HF) oraz t-aug-cc-pVTZ (119 funkcji bazy dla cząsteczki HF).

Porównanie rezultatów uzyskanych w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ metodą EOM-CCSDT dla stanów singletowych oraz metodą EOM-CCSD dla stanów trypletowych wraz z danymi literaturowymi zebrano w tabeli 6.4. Najlepiej przebadanym stanem wzbudzonym cząsteczki fluorowodoru jest stan $B^1\Sigma^+$, natomiast dla pozostałych stanów wzbudzonych danych literaturowych jest stosunkowo niewiele. Rezultaty obliczeń geometrii optymalnej dla poszczególnych stanów wzbudzonych pozostają w bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi, jak również z danymi teoretycznymi wyznaczonymi metodami wielokonfiguracyjnymi. Dla stanu wzbudzonego $^3\Sigma^+$ uzyskana odległość międzyatomowa jest pierwszym oszacowaniem tej wielkości w literaturze.

Wyniki obliczeń częstości harmoniczných stanu podstawowego oraz stanów wzbudzonych zebrano w tabeli A.1. Spośród analizowanych wzbudzonych stanów singletowych największy efekt, związany z pełnym uwzględnieniem operatora T_3 , występuje

dla stanu $^1\Delta$ i wynosi 4%. Analogicznie jak dla stanu $^1\Delta$ (po uwzględnieniu wzbudzeń trzykrotnych w obliczeniach) obserwuje się zmniejszenie wartości częstości harmonicznej dla stanu $^1\Pi$ o 3.5%.

Tabela 6.4: Geometria optymalna (\AA) stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru, obliczona w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ.

stany singletowe			
	EOM-CCSDT	Lit.	Eks.
$B^1\Sigma^+$	2.0769	2.152 ^a 2.060 ^b	2.0908 ^c
$^1\Pi$	1.0297	1.029 ^b	
$^1\Delta$	1.0095	1.006 ^b	
stany trypletowe			
	EOM-CCSD	Lit.	Eks.
$^3\Pi$	1.0244	1.032 ^b	
$^3\Sigma^+$	1.0072		
$^3\Delta$	1.0021	1.006 ^b	

^a [81] - MRD-CI/[6s4p1d/3s1p],

^b [86] - iCAS-CI/aug-cc-pVTZ+(s,p,d) dla F, (s,p) dla H,

^c [88] - eksperyment,

Natomiast obliczona metodą EOM-CCSDT wartość częstości harmonicznej dla stanu $B^1\Sigma^+$ jest wyższa o około 2% od wartości uzyskanej metodą EOM-CCSD. Dla analizowanych stanów wzbudzonych, z wyjątkiem stanu $B^1\Sigma^+$, można zaobserwować zależność zgodnie z którą systematyczne dodawanie funkcji dyfuzyjnych do bazy funkcyjnej powoduje wzrost wartości częstości harmonicznej. Dalsze wysycanie bazy funkcyjnej wywołuje coraz mniejsze zmiany (różnice pomiędzy bazą d-aug-cc-pVTZ a bazą t-aug-cc-pVTZ nie przekraczają 1%). W tabeli 6.5 przedstawiono porównanie częstości harmonicznych stanów wzbudzonych cząsteczki HF z danymi literaturowymi. Porównanie z wartością eksperymentalną można przeprowadzić tylko dla stanu wzbudzonego $B^1\Sigma^+$, dla którego rezultat uzyskany w metodzie EOM-CCSDT z zastosowaniem bazy t-aug-cc-pVTZ różni się od wartości eksperymentalnej o 36.04 (cm^{-1}). Dla pozosta-

łych stanów singletowych uzyskane rezultaty są niższe o około 11 (cm^{-1}) dla stanu $^1\Pi$ oraz 72 (cm^{-1}) dla stanu $^1\Delta$ względem wyników obliczonych metodą iCAS-CI w bazie aug-cc-pVTZ [86]. Analogiczna sytuacja jak dla geometrii optymalnej występuje dla częstości harmonicznego stanu $^3\Sigma^+$: jest to wielkość wyznaczona po raz pierwszy. Dla pozostałych badanych stanów trypletowych uzyskane częstości harmoniczne mają wartości większe o 78.79 oraz 72.10 względem wyników obliczonych metodą iCAS-CI w bazie aug-cc-pVTZ [86], odpowiednio dla stanów $^3\Pi$ i $^3\Delta$.

Tabela 6.5: Częstość harmoniczna (cm^{-1}) stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru, obliczona w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ.

stany singletowe				
	EOM-CCSDT	Lit.		Eks.
$B^1\Sigma^+$	1123.14	1131.2 ^a	1174.3 ^b	1159.18 ^c
$^1\Pi$	2803.99	2815.8 ^b		
$^1\Delta$	3036.09	3078.1 ^b		
stany trypletowe				
	EOM-CCSD	Lit.		Eks.
$^3\Pi$	2942.79	2864.0 ^b		
$^3\Sigma^+$	3362.75			
$^3\Delta$	3159.30	3087.2 ^b		

^a [81] - MRD-CI/[6s4p1d/3s1p],

^b [86] - iCAS-CI/aug-cc-pVTZ+(s,p,d) dla F, (s,p) dla H,

^c [88] - eksperyment,

Obliczone wartości wertykalnej energii wzbudzenia dla stanów $B^1\Sigma^+$, $^1\Pi$, $^1\Delta$, $^3\Pi$, $^3\Sigma^+$ oraz $^3\Delta$ zamieszczono w tabeli A.2. Wpływ wzbudzeń trzykrotnych w obliczeniach wertykalnej energii wzbudzenia trzech stanów singletowych jest niewielki i nie przekracza w większości przypadków 0.5%. Istotne różnice pomiędzy wynikami obliczeń metodą EOM-CCSD oraz EOM-CCSDT można zaobserwować dla stanu $^1\Pi$ (bazy funkcyjne: Pol oraz HyPol) oraz dla stanu $^1\Delta$ (bazy funkcyjne: Pol, HyPol oraz aug-cc-pVTZ). Wraz z systematycznym dodawaniem funkcji dyfuzyjnych do bazy

aug-cc-pVTZ następuje obniżenie wartości wertykalnej energii przy czym różnice między bazą d-aug-cc-pVTZ oraz bazą t-aug-cc-pVTZ są niewielkie.

Tabela 6.6: Wertykalna energia (eV) przejścia elektronowego do stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru, obliczona w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ.

stany singletowe					
	EOM-CCSDT	Lit.			
$B^1\Sigma^+$	13.39	13.4 ^a	13.2 ^b	14.582 ^c	
$^1\Pi$	13.11	13.07 ^a	13.0 ^b	14.214 ^c	13.93 ^d
$^1\Delta$	13.22	13.21 ^a	13.1 ^b	15.197 ^c	
stany trypletowe					
	EOM-CCSD	Lit.			
$^3\Pi$	13.01	13.01 ^a	12.9 ^b	14.014 ^c	13.75 ^d
$^3\Sigma^+$	13.12	13.72 ^a 14.464 ^c			
$^3\Delta$	13.12	13.09 ^a	13.0 ^b	14.926 ^c	

^a [81] - MRD-CI/[6s4p1d/3s1p],

^b [86] - iCAS-CI/aug-cc-pVTZ+(s,p,d) dla F, (s,p) dla H,

^c [92] - FCI/aug-cc-pVDZ,

^d [90] - IVO-CASCI/aug-cc-pVTZ.

Porównanie wyników obliczeń wertykalnej energii wzbudzenia elektronowego dla badanych stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru z danymi literaturowymi zawiera tabela 6.6. Uzyskane rezultaty pozostają w dobrej zgodności z danymi literaturowymi, jedynie rezultaty uzyskane przez H. Larsen i współpracowników [92] wskazują na wyższe wartości wertykalnej energii wzbudzenia dla badanych stanów wzbudzonych. Obliczenia te zostały wykonane metodą FCI, jednakże w bazie aug-cc-pVDZ, która jak należy przypuszczać jest bazą za małą aby poprawnie opisać stany wzbudzone cząsteczki HF.

Obliczone wartości adiabatycznej energii wzbudzenia dla stanów $B^1\Sigma^+$, $^1\Pi$, $^1\Delta$, $^3\Pi$, $^3\Sigma^+$ oraz $^3\Delta$ zamieszczono w tabeli A.2. Kompletne uwzględnienie wzbudzeń trójkrotnych dla stanu $B^1\Sigma^+$ powoduje obniżenie wartości adiabatycznej energii wzbudzenia.

dzenia o około 7%, podczas gdy dla pozostałych dwóch singletowych stanów wzbudzonych analogiczny efekt powoduje wzrost wartości adiabatycznej energii wzbudzenia. Dla rozszerzonych baz funkcyjnych Dunninga efekt ten jest niewielkie i nie przekracza 0.2%, natomiast dla baz Pol oraz HyPol wartość adiabatycznej energii wzbudzenia wzrasta o około 1%. Funkcje dyfuzyjne dodane do bazy aug-cc-pVTZ powodują zmniejszenie wartości adiabatycznej energii wzbudzenia dla badanych stanów wzbudzonych z wyjątkiem stanu $B^1\Sigma^+$, dla którego opisywanego efektu się nie obserwuje.

Tabela 6.7: Adiabatyczna energia (eV) przejścia elektronowego do stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru, obliczona w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ.

stany singletowe			
	EOM-CCSDT	Lit.	Eks.
$B^1\Sigma^+$	10.64	10.64 ^a 10.7 ^b	10.51 ^c
$^1\Pi$	12.90	12.81 ^a 12.8 ^b	
$^1\Delta$	13.06	13.02 ^a 12.9 ^b	
stany trypletowe			
	EOM-CCSD	Lit.	Eks.
$^3\Pi$	12.78	12.72 ^a 12.7 ^b	
$^3\Sigma^+$	12.81		
$^3\Delta$	12.96	12.89 ^a 12.9 ^b	

^a [81] - MRD-CI/[6s4p1d/3s1p],

^b [86] - CCSDT1-R12,

^c [88] - eksperyment,

Dane literaturowe dotyczące adiabatycznej energii wzbudzenia dla badanych stanów stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru wraz z rezultatami obliczeń metodą EOM-CCSDT dla stanów singletowych oraz metodą EOM-CCSD dla stanów trypletowych z wykorzystaniem bazy funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ zebrano w tabeli 6.7. Eksperymentalna wartość energii wzbudzenia znana jest tylko dla stanu $B^1\Sigma^+$, dla którego różnica pomiędzy wartością eksperymentalną i wartością teoretyczną (EOM-CCSDT/t-aug-cc-pVTZ) wynosi 0.13 eV. Przedstawione w niniejszej pracy wartości

adiabatycznej energii wzbudzenia pozostają w dobrej zgodności z wartościami dostępnymi w literaturze (uzyskanymi z wykorzystaniem metod obliczeniowych MRD-CI oraz DCCSDT1-R12). Po raz pierwszy została obliczona wertykalna energia wzbudzenia dla stanu $^3\Sigma^+$.

Własności elektryczne stanu podstawowego oraz stanów wzbudzonych cząsteczki fluorowodoru

W tabelach 6.8 6.9 A.3 A.4 A.5 A.6 zebrano rezultaty obliczeń własności elektrycznych cząsteczki fluorowodoru dla stanu podstawowego oraz singletowych stanów wzbudzonych. Moment dipolowy oraz polaryzowalność dipolowa stanu podstawowego molekuly HF były przedmiotem wielu badań zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych. W literaturze nie znaleziono natomiast żadnych danych dotyczących własności elektrycznych stanów wzbudzonych. Z tego względu przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki stanowią istotne uzupełnienie wiedzy na temat własności elektrycznych cząsteczek w stanach wzbudzonych.

W tabeli 6.8 porównano wyniki obliczeń wartości momentu dipolowego (μ), składowych tensora polaryzowalności dipolowej ($\alpha_{xx}=\alpha_{yy}$, α_{zz}), anizotropii polaryzowalności ($\Delta\alpha$) oraz wartości średniej tensora polaryzowalności dipolowej ($\bar{\alpha}$) metodą CCSDT w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ z danymi eksperymentalnymi oraz wynikami obliczeń innych grup badawczych. Uzyskane rezultaty obliczeń momentu dipolowego oraz własności elektrycznych wyższych rzędów pozostają w dobrej zgodności z wynikami badań eksperymentalnych. Różnica pomiędzy wartością eksperymentalną momentu dipolowego oraz obliczoną metodą CCSDT w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ wynosi 0.9%, analogiczne różnice dla składowej (xx), składowej (zz), anizotropii oraz wartości średniej tensora polaryzowalności wynoszą: 3.2%, 0.5%, 31%, 0.3%. Wartość eksperymentalna anizotropii polaryzowalności w stanie podstawowym cząsteczki fluorowodoru wynosi 1.48 j.at., natomiast wartość teoretyczna obliczona metodą CCSDT w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ 1.133 j.at. Ze względu na małą wartość anizotropii tensora polaryzowalności dipolowej nawet niewielka różnica w stosunku do wartości eksperymentalnej generuje duży błąd procentowy.

Obliczone wartości momentu dipolowego tabela A.3 wskazują, iż efekt spowodowany uwzględnieniem wzbudzeń trzykrotnych jest stosunkowo niewielki i nie przekra-

cza 1%. Wszystkie zastosowane w obliczeniach bazy funkcyjne pozwoliły na uzyskanie rezultatów zbliżonych do wartości eksperymentalnej. Dodanie do bazy funkcyjnej aug-cc-pVTZ funkcji dyfuzyjnych powoduje zmniejszenie wartości momentu dipolowego stanu podstawowego obliczonego zarówno metodą CCSD jak i metodą CCSDT. Analogiczny efekt obserwuje się po dodaniu funkcji polaryzacyjnych i dyfuzyjnych do bazy Pol.

Tabela 6.8: Własności elektryczne (j.at.) w stanie podstawowym cząsteczki fluorowodoru, obliczone w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ.

	CCSDT		Eks.		Lit.			
μ	0.7031	0.7093 ^a	0.7043 ^e	0.7096 ^f	0.708 ^g	0.708 ^h	0.700 ⁱ	0.7038 ^j
α_{xx}	5.239	5.08 ^b	5.22 ^e	5.157 ^f	5.20 ^g	5.13 ^h	5.32 ⁱ	5.187 ^j
α_{zz}	6.372	6.40 ^b	6.36 ^e	6.299 ^f	6.33 ^g	6.32 ^h	6.40 ⁱ	6.345 ^j
$\bar{\alpha}$	5.617	5.601 ^c	5.60 ^e	5.538 ^f	5.58 ^g	5.53 ^h	5.68 ⁱ	5.573 ^j
$\Delta\alpha$	1.133	1.48 ^d	1.14 ^e	1.142 ^f	1.13 ^g	1.19 ^h	1.08 ⁱ	1.158 ^j

^a [93] - eksperyment,

^b [94] - eksperyment,

^c [95] - eksperyment,

^d [96] - eksperyment,

^e [97] - CCSD(T)/(16s11p8d4f/10s6p3d2f),

^f [98] - CCSD(T)-R12/(21s15p9d8f/8s5p4d),

^g [86] - CCSD(T)/d-aug-cc-pVQZ,

^h [99] - CCSD(T)/aug-cc-pV5Z,

ⁱ [100] - CCSDT-1/Pol,

^j [101] - CCSD(T)/(8s6p4d3f/5s3p2d).

Wartość bezwzględna momentu dipolowego stanu $B^1\Sigma^+$ jest czterokrotnie większą od wartości momentu dipolowego stanu podstawowego. Wszystkie zastosowane bazy funkcyjne pozwoliły na uzyskanie zbliżonych rezultatów pierwszego, niezerowego momentu multipolowego cząsteczki fluorowodoru. Uwzględnienie operatora T_3 powoduje wzrost wartości momentu dipolowego nie przekraczający 8%. Dla dwóch pozostałych singletowych stanów wzbudzonych, dla których wykonano obliczenia wła-

sności elektrycznych, istotny jest dobór odpowiedniej bazy funkcyjnej. Bazy funkcyjne Pol oraz aug-cc-pVTZ niedostatecznie dobrze opisują wyższe stany wzbudzone cząsteczki fluorowodoru. Dla stanu $^1\Pi$ obserwuje się wzrost wartości momentu dipolowego względem wartości dla stanu podstawowego z 0.7100 j.at. do 2.8793 j.at. ((EOM)CCSD/t-aug-cc-pVTZ). Natomiast dla stanu $^1\Delta$ następuje zmiana zwrotu wektora momentu dipolowego względem zwrotu wektora momentu dipolowego stanu podstawowego. Warty podkreślenia jest fakt, że baza funkcyjna HyPol, mimo swych stosunkowo niewielkich rozmiarów względem np. bazy funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ, pozwala na uzyskanie rezultatów niewiele różniących się od bazy funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ.

Tabela 6.9: Własności elektryczne (j.at.) w stanach $X^1\Sigma^+$ oraz $B^1\Sigma^+$ cząsteczki fluorowodoru.

	μ_z	α_{xx}	α_{zz}	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	μ_z	α_{xx}	α_{zz}	α_{av}	$\Delta\alpha$
	CCSDT					EOM-CCSDT				
Pol	0.7007	5.255	6.414	5.641	1.159	2.841	10.0	2.27	7.46	7.73
HyPol	0.6990	5.352	6.452	5.706	1.062	2.824	12.3	2.50	9.03	9.80
aug-cc-pVTZ	0.7043	4.881	6.313	5.358	1.432	2.826	8.71	0.18	5.87	8.53
d-aug-cc-pVTZ	0.7033	5.240	6.363	5.615	1.123	2.816	11.9	1.34	8.39	10.6
t-aug-cc-pVTZ	0.7031	5.239	6.372	5.616	1.133	2.815	12.0	1.40	8.47	10.6
aug-cc-pVQZ	0.7074	5.084	6.349	5.506	1.265	2.811	9.78	-0.19	6.46	9.97
aug-cc-pV5Z	0.7077	5.129	6.313	5.524	1.184	-	-	-	-	-

W tabelach 6.9, A.4, A.5, A.6 zebrano rezultaty obliczeń polaryzowalności dipolowej stanu podstawowego oraz trzech singletowych stanów wzbudzonych cząsteczki HF. Uwzględnienie operatora T_3 powoduje obniżenie wartości składowych polaryzowalności dipolowej stanu podstawowego dla wszystkich zastosowanych w obliczeniach baz funkcyjnych. Rezultaty obliczeń składowych polaryzowalności dipolowej prostopadłych do osi wiązania w cząsteczce fluorowodoru w bazie funkcyjnej aug-cc-pVTZ odbiegają od rezultatów uzyskanych w pozostałych bazach funkcyjnych, co wynika

z niewysycenia bazy funkcyjnej w kierunku prostopadłym do osi wiązania. Wartość składowej α_{xx} dla stanu $B^1\Sigma^+$ jest dwukrotnie większa od tej samej składowej polaryzowalności dipolowej w stanie podstawowym. Natomiast dla składowej α_{zz} następuje obniżenie wartości względem wartości dla stanu podstawowego. Efekt ten zależy w głównej mierze od bazy funkcyjnej np. dla bazy funkcyjnej Pol wartość maleje prawie trzykrotnie, podczas gdy dla bazy funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ ponad czterokrotnie. Skutkiem tak znacznych zmian dla składowych polaryzowalności jest silny wzrost anizotropii polaryzowalności dla stanu $B^1\Sigma^+$ względem stanu podstawowego sięgający 900%. Uzyskane rezultaty polaryzowalności dipolowej wskazują, że stan wzbudzony $B^1\Sigma^+$ jest silniej polaryzowalny niż stan podstawowy cząsteczki fluorowodoru zwłaszcza w kierunku prostopadłym do osi wiązania.

Rezultaty obliczeń polaryzowalności dipolowej dla stanów wzbudzonych $^1\Pi$ oraz $^1\Delta$ cząsteczki fluorowodoru, mimo zgodności wyników uzyskanych w bazach funkcyjnych HyPol, d-aug-cc-pVTZ oraz t-aug-cc-pVTZ, wymagają potwierdzenia teoretycznego z zastosowaniem metod wielokonfiguracyjnych.

6.1.2 Geometria optymalna, częstość harmoniczna, energia wzbudzenia oraz własności elektryczne cząsteczki ozonu

Geometria optymalna oraz własności molekularne cząsteczki ozonu zostały obliczone dla stanu podstawowego oraz sześciu stanów wzbudzonych: $^1A_2(4b_2 \rightarrow 2b_1)$, $^1B_1(6a_1 \rightarrow 2b_1)$, $^1B_2(1a_2 \rightarrow 2b_1)$, $^3A_2(4b_2 \rightarrow 2b_1)$, $^3B_1(6a_1 \rightarrow 2b_1)$ oraz $^3B_2(6a_2 \rightarrow 2b_1)$. Wyniki powyższych obliczeń zostały zebrane w dodatku B. W tabeli B.1 przedstawiono rezultaty obliczeń metodami CCSD oraz CCSDT geometrii optymalnej dla stanu podstawowego oraz metodami EOM-CCSD i EOM-CCSDT geometrii optymalnej dla stanów wzbudzonych molekuly O_3 .

Geometria optymalna oraz częstość harmoniczna stanu podstawowego cząsteczki ozonu

W tabeli 6.10 porównano rezultaty obliczeń geometrii optymalnej oraz częstości harmonicznych cząsteczki ozonu w stanie X^1A_1 metodą CCSDT w bazach funkcyjnych Pol, Hypol oraz aug-cc-pVTZ z danymi dostępnymi w literaturze.

Tabela 6.10: Geometria optymalna ($R(\text{\AA})$, $\theta(^{\circ})$), oraz częstotliwości harmoniczne (cm^{-1}) stanu podstawowego cząsteczki ozonu obliczone metodą CCSDT.

	R	θ	ω_1	ω_2	ω_3
Pol	1.2867	116.59	1135	702	1073
HyPol	1.2851	116.66	1141	697	1082
aug-cc-pVTZ	1.2736	116.94	1160	718	1107
Lit.	1.268 ^a	117.0 ^a	1177 ^a	731 ^a	1140 ^a
	1.283 ^b	116.4 ^b	1112 ^b	709 ^b	1062 ^b
	1.291 ^c	116.6 ^c			
	1.281 ^d	116.7 ^d	1166 ^d	716 ^d	1138 ^d
	1.277 ^e	116.7 ^e	1187 ^e	727 ^e	1156 ^e
	1.2743 ^f	116.86 ^f	1125.16 ^f	718.79 ^f	1105.28 ^f
	1.274 ^g	116.8 ^g	1163 ^g	717 ^g	1117 ^g
	1.275 ^h	116.1 ^h	1139 ^h	724 ^h	1181 ^h
Eks.	1.278 ⁱ	116.8 ⁱ	1110.0 ⁱ	705.0 ⁱ	1042.1 ^j
	1.2717 ^k	116.78 ^k	1135 ^l	716 ^l	1089 ^l
	1.27173 ^m	116.783 ^k			
	1.2728 ⁿ	116.75 ⁿ	1133 ⁿ	715 ⁿ	1087 ⁿ

^a [102] - CCSDT/DZP,

^b [103] - MRCI27+ACPF/ANO(4s3p2d1f),

^c [104] - MRMP/cc-pVTZ,

^d [105] - CISD[TQ]/DZP,

^e [106] - 3R-RMR CCSD/DZP,

^f [107] - icMRCI/cc-pVQZ+(1s1p)

^g [108] - CCSDT/cc-pVTZ,

^h [109] - EOMDIP-CCSDT/cc-pVTZ ,

ⁱ [110] - eksperyment,

^j [111] - eksperyment,

^k [112] - eksperyment,

^l [113] - eksperyment,

^m [114] - eksperyment,

ⁿ [115] - eksperyment.

Spośród zastosowanych w obliczeniach metodą CCSDT baz funkcyjnych najlepszą zgodność geometrii z danymi eksperymentalnymi uzyskano stosując bazę aug-cc-pVTZ: różnica między teoretyczną wartością odległości międzyatomowej O-O a danymi eksperymentalnymi nie przekracza 0.4%, natomiast w przypadku kąta walencyjnego nie przekracza 0.2%. Systematyczne zwiększanie liczby funkcji bazy przez dodanie funkcji dyfuzyjnych w szeregu: aug-cc-pVTZ, d-aug-cc-pVTZ, t-aug-cc-pVTZ nie ma istotnego wpływu na uzyskane rezultaty obliczeń geometrii optymalnej cząsteczki ozonu. Dodanie funkcji dyfuzyjnych i polaryzacyjnych do bazy funkcyjnej Pol powoduje zmniejszenie długości wiązania o około 0.2%, zarówno dla metody CCSD jak i CCSDT, natomiast kąt θ wzrasta o około 0.1% dla obu zastosowanych w obliczeniach wariantów metody sprzężonych klastrów. Uwzględnienie operatora T_3 w obliczeniach geometrii optymalnej stanu podstawowego cząsteczki ozonu powoduje wydłużenie wiązania o około 2% (aug-cc-pVTZ) oraz zmniejszenie kąta θ z 117.67° (CCSD/aug-cc-pVTZ) do 116.66° (CCSDT/aug-cc-pVTZ).

Częstość harmoniczna obliczona w bazie funkcyjnej Pol metodą sprzężonych klastrów z kompletnym uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych, podwójnych oraz potrójnych pozostaje w bardzo dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi: różnica nie przekracza 2%. Uwzględnienie w obliczeniach wzbudzeń trzykrotnych powoduje obniżenie wartości częstości harmonicznych dla bazy funkcyjnej Pol. Analogiczne zależności można zaobserwować dla baz funkcyjnych HyPol oraz aug-cc-pVTZ (tabele B.2, B.3), których zastosowanie, zwłaszcza w połączeniu z metodą CCSDT, pozwoliło na odtworzenie wartości eksperymentalnych częstości harmonicznych cząsteczki ozonu. Dodanie funkcji dyfuzyjnych do bazy aug-cc-pVTZ nie powoduje zmian wartości częstości harmonicznych. Również zwiększenie bazy funkcyjnej Pol poprzez dodanie zarówno funkcji dyfuzyjnych jak i funkcji polaryzacyjnych (baza HyPol) nie powoduje zmian wartości częstości harmonicznych na poziomie metody CCSD.

Geometria optymalna, częstość harmoniczna oraz energia wzbudzenia elektronowego stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu

Rezultaty obliczeń geometrii optymalnej stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu zebrano w tabeli B.1, natomiast w tabelach 6.13 oraz 6.14 porównano wyniki obliczeń geometrii optymalnej singletowych i trypletowych stanów wzbudzonych cząsteczki O_3

metodami CCSD oraz CCSDT w bazie funkcyjnej Pol z danymi literaturowymi.

Tabela 6.11: Geometria optymalna ($R(\text{\AA})$, $\theta(^{\circ})$) singletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczona w bazie funkcyjnej Pol.

	EOM-CCSD		EOM-CCSDT		Lit.					
	R	θ	R	θ	R	θ	R	θ	R	θ
1A_2	1.3284	98.11	1.3549	99.14	1.34 ^a	100.0 ^a	1.348 ^b	98.5 ^b	1.374 ^c	99.7 ^c
1B_1	1.3055	125.76	1.3408	121.71	1.35 ^a	117.2 ^a	1.325 ^b	125.6 ^b	1.376 ^c	117.4 ^c
1B_2	1.3829	109.80	1.4181	109.92	1.38 ^a	110.1 ^a	1.416 ^b	109.8 ^b	1.470 ^c	111.6 ^c

^a [116] - MRD-CI/[6s4p1d],

^b [117] - CASPT2(g_2)/ANO[4s3p2d1f],

^c [104] - MRMP/cc-pVTZ.

Uwzględnienie operatora T_3 powoduje zwiększenie odległości międzyatomowej zarówno dla stanów singletowych (wzrost o około 2.5%) jak i trypletowych (wzrost o około 2%). Również wartość kąta walencyjnego w przypadku stanów wzbudzonych 1A_2 oraz 3A_2 ulega zwiększeniu o około 1%. Natomiast efekt związany z pełnym uwzględnieniem wzbudzeń trzykrotnych w obliczeniach kąta θ dla stanów wzbudzonych 1B_1 , 3B_1 powoduje zmniejszenie wartości odpowiednio o 3.3% oraz 1.4%. W przypadku stanów wzbudzonych 1B_2 oraz 3B_2 rezultaty obliczeń kąta walencyjnego metodami CCSD oraz CCSDT są do siebie bardzo zbliżone. Dla wszystkich analizowanych stanów wzbudzonych na poziomie metody CCSD nie zaobserwowano znaczących różnic w wynikach obliczeń geometrii optymalnych w bazach aug-cc-pVTZ, d-aug-cc-pVTZ oraz t-aug-cc-pVTZ, co oznacza, że dodatek funkcji dyfuzyjnych do bazy aug-cc-pVTZ nie jest konieczny przy wyznaczania optymalnych wartości R oraz θ w badanych stanach wzbudzonych cząsteczki ozonu. Dodanie do bazy Pol zarówno funkcji polaryzacyjnych jak i dyfuzyjnych powoduje nieznaczne (0.5%) skrócenie długości wiązania O-O, a także ma niewielki wpływ na wyznaczaną wartość kąta walencyjnego. Wszystkie zastosowane bazy funkcyjne pozwoliły na uzyskanie zbliżonych geometrii optymalnych w obrębie danego stanu wzbudzonego cząsteczki O_3 .

Tabela 6.12: Geometria optymalna ($R(\text{\AA})$, $\theta(^{\circ})$) trypletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczona w bazie funkcyjnej Pol.

	EOM-CCSD		EOM-CCSDT				Lit.			
	R	θ	R	θ	R	θ	R	θ	R	θ
3A_2	1.3282	97.84	1.351	98.6	1.34 ^a	100.0 ^a	1.348 ^b	98.5 ^b	1.374 ^c	99.7 ^c
3B_1	1.2965	128.61	1.322	126.8	1.35 ^a	117.2 ^a	1.325 ^b	125.6 ^b	1.376 ^c	117.4 ^c
3B_2	1.3469	108.31	1.372	108.2	1.38 ^a	110.1 ^a	1.416 ^b	109.8 ^b	1.470 ^c	111.6 ^c

^a [116] - MRD-CI/[6s4p1d],

^b [117] - CASPT2(g_2)/ANO[4s3p2d1f],

^c [104] - MRMP/cc-pVTZ.

Porównanie rezultatów z wynikami literaturowymi uzyskanymi w obliczeniach z zastosowaniem metod wielokonfiguracyjnych potwierdza zasadność stosowania metod EOM-CCSD oraz EOM-CCSDT do badania struktury molekularnej stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu.

Wyniki obliczeń częstości harmonicznego stanu podstawowego oraz stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu zebrano w tabeli B.2. Natomiast porównanie z danymi literaturowymi zawierają tabele 6.13 oraz 6.14. W obliczeniach metodą EOM-CCSDT nie została wyznaczona wartość ω_3 ze względu na problemy występujące podczas obliczeń numerycznych. Niestety nie jest znana również eksperymentalna wartość tej wielkości. Dla analizowanych stanów wzbudzonych uwzględnienie w obliczeniach operatora T_3 powoduje najczęściej zmniejszenie częstości ω_1 i ω_2 odpowiednio o 100 cm^{-1} i 50 cm^{-1} . W niektórych przypadkach obliczeń metodą EOM-CCSDT, częstości harmoniczne są niższe niż wyznaczone eksperymentalnie np. ω_2 dla stanu 3B_1 . Uzyskane rezultaty obliczeń częstości harmonicznej wzbudzonych stanów singletowych i trypletowych pozostają w dobrej zgodności z dostępnymi danymi eksperymentalnymi. Podobnie jak w obliczeniach geometrii optymalnej wpływ dodania funkcji dyfuzyjnych do bazy aug-cc-pVTZ na wyznaczane wartości częstości harmonicznych jest niewielki. Analogiczna sytuacja występuje dla bazy Pol oraz jej rozszerzenia bazy HyPol.

Tabela 6.13: Częstości harmoniczne (cm^{-1}) singletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczone w bazie funkcyjnej Pol.

	EOM-CCSD			EOM-CCSDT			Eks.		
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3
1A_2	1211	614	705	1104	561				690 ^a
1B_1	1045	579	607	923	523		930 ^b	460 ^b	
1B_2	921	473		846	425		707 ^c	370 ^c	

^a [119] - eksperyment,

^b [120] - eksperyment,

^c [121], [122] - eksperyment.

Tabela 6.14: Częstości harmoniczne (cm^{-1}) trypletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczone w bazie funkcyjnej Pol.

	EOM-CCSD			EOM-CCSDT			Eks.		
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3
3A_2	1218	617	682	1122	569		1200 ^a	528 ^a	
3B_1	1057	572	845	956	532			560 ^b	
3B_2	1147	627	1080	1032	580			580 ^b	

^a [123] - eksperyment,

^b [119] - eksperyment.

Dla trzech stanów singletowych oraz trzech stanów trypletowych cząsteczki ozonu obliczono również wertykalną oraz adiabatyczną energię wzbudzenia, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli B.4. Wyniki obliczeń w bazie Pol metodami EOM-CCSD, EOM-CCSDT, IH-FSMRCCSD oraz IH-FSMRCCSDT wraz z rezultatami badań eksperymentalnych i obliczeń innych grup badawczych zawierają tabele: 6.15 oraz 6.16.

Tabela 6.15: Wertykalna (T_v) i adiabatyczna (T_e) energia (eV) przejścia elektronowego do singletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczona w bazie funkcyjnej Pol.

	EOM				IH-FSMR ^a		Lit.	Eks.	
	CCSD		CCSDT		CCSD	CCSDT			
	T_v	T_e	T_v	T_e	T_v	T_v	T_v	T_v	T_e
¹ A ₂	2.38	1.65	2.06	1.47	2.15	2.04	2.12 ^b	1.92 ^c	1.58 ^e
¹ B ₁	2.39	2.16	2.16	1.97	2.16	2.17	2.22 ^b	2.10 ^d	2.05 ^e
¹ B ₂	5.49	4.87	5.13	4.52	5.35	5.10	5.41 ^b	4.86 ^d	3.41 ^e

^a - przestrzeń aktywna (6,3),

^b [124] - MRCI/cc-pVTZ,

^c [116] - eksperyment,

^d [123] - eksperyment,

^e [119] - eksperyment.

Niezwykle interesującym aspektem tych obliczeń jest wpływ operatora wzbudzeń trzykrotnych na wartości energii wzbudzenia. Dla wertykalnej energii wzbudzenia stanów singletowych uwzględnienie operatora T_3 w metodzie EOM powoduje obniżenie wartości odpowiednio o: 0.32 eV dla stanu ¹A₂, 0.23 eV dla stanu ¹B₁ oraz dla stanu ¹B₂ o 0.36 eV. Analogiczny efekt obserwuje się dla metody IH-FSMR: dla stanu ¹A₂ uwzględnienie operatora T_3 powoduje zmniejszeniem wartości wertykalnej energii wzbudzenia o 0.11 eV, natomiast dla stanu ¹B₂ o 0.25 eV. Efekt uwzględnienia w obliczeniach wertykalnej energii przejścia elektronowego wzbudzeń trzykrotnych na poziomie metody IH-FSMR dla stanu wzbudzonego ¹B₁ jest niewielki i wynosi 0.01 eV. Należy podkreślić bardzo dobrą zgodność pomiędzy rezultatami obliczeń T_v

dla stanów singletowych metodą EOM-CCSDT oraz IH-FSMRCCSDT - różnice nie przekraczają 0.03 eV. Obliczone wartości adiabatycznej energii wzbudzenia elektronowego wykazują podobne zależności. Uwzględnienie operatora T_3 w metodzie EOM powoduje obniżenie wartości odpowiednio o: 0.18 eV dla stanu 1A_2 , 0.19 eV dla stanu 1B_1 oraz dla stanu 1B_2 o 0.35 eV. Analogiczna sytuacja występuje dla dwóch stanów trypletowych: dla stanu 3A_2 wartość wertykalnej energii wzbudzenia uzyskana metodą EOM-CCSDT w bazie funkcyjnej Pol jest o 0.16 eV niższa niż wartość uzyskana metodą EOM-CCSD, dla stanu 3B_1 wartość maleje o 0.05 eV, natomiast dla stanu 3B_2 uzyskana metodą EOM-CCSDT wartość jest wyższa o 0.06 eV. Również dla adiabatycznej energii wzbudzenia uwzględnienie wzbudzeń trzykrotnych powoduje zmniejszenie wartości T_e uzyskanej w metodzie EOM-CCSD. W przypadku stanów 3A_2 oraz 3B_1 efekt ten jest zaniedbywalny, natomiast dla stanu 3B_2 odnotowano wzrost wartości (analogicznie jak dla wertykalnej energii wzbudzenia) o 0.13 eV. Rezultaty obliczeń metodą IH-FSMR pozostają w bardzo dobrej zgodności z rezultatami obliczeń metodą EOM, zwłaszcza dla wariantów uwzględniających wzbudzenia pojedyncze, podwójne oraz potrójne (różnice nie przekracza 0.04 eV). Szczegółowy opis zastosowania metody IH-FSMR do charakterystyki stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu można znaleźć w pracy [118].

Wpływ dodania funkcji dyfuzyjnych do bazy aug-cc-pVTZ (na poziomie metody EOM-CCSD) na obliczane wartości wertykalnej jak i adiabatycznej energii wzbudzenia jest niewielki, natomiast dodanie do bazy Pol funkcji polaryzacyjnych oraz dyfuzyjnych powoduje wzrost wartości wertykalnej energii wzbudzenia dla większości badanych stanów wzbudzonych nie przekraczający 0.5%. Natomiast wzrost wartości adiabatycznej energii wzbudzenia obserwuje się tylko dla stanu 1B_2 , dla pozostałych stanów wzbudzonych następuje nieznaczne obniżenie wartości lub też wyznaczona wartość nie ulega zmianie.

Porównanie wyników obliczeń wertykalnej energii wzbudzenia elektronowego dla singletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu z danymi literaturowymi zawartymi w tabeli 6.15 wskazuje, że metody EOM-CCSDT oraz IH-FSMRCCSDT pozwalają na uzyskanie rezultatów bardzo zbliżonych do danych eksperymentalnych. Dla adiabatycznej energii wzbudzenia uzyskane metodą EOM-CCSDT w bazie Pol wyniki dla stanów 1A_2 oraz 1B_1 pozostają w dobrej zgodności z rezultatami badań

Tabela 6.16: Wertykalna (T_v) i adiabatyczna (T_e) energia (eV) przejścia elektronowego do trypletowych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu, obliczona w bazie funkcyjnej Pol.

	EOM				IH-FSMR ^a		Lit.	Eks.	
	CCSD		CCSDT		CCSD	CCSDT			
	T_v	T_e	T_v	T_e	T_v	T_v	T_v	T_v	T_e
3A_2	1.97	1.21	1.81	1.20	1.90	1.84	1.93 ^b	1.80 ^c	1.18 ^d
3B_1	1.76	1.49	1.71	1.48	1.63	1.75	1.84 ^b	1.67 ^c	1.45 ^d
3B_2	1.48	1.01	1.54	1.14	1.40	1.55	1.71 ^b	1.29 ^c	1.30 ^d

^a - przestrzeń aktywna (6,3),

^b [124] - MRCI/cc-pVTZ,

^c [123] - eksperyment,

^d [119] - eksperyment.

eksperymentalnych, natomiast dla stanu 1B_2 rozbieżność jest większa i wynosi 1.11 eV. Obliczenia wartości wertykalnej i adiabatycznej energii wzbudzenia dla stanów trypletowych metodami EOM-CCSDT oraz IH-FSMRCCSDT w bazie Pol, pozwoliły na bardzo dobre odtworzenie danych eksperymentalnych dla stanów 3A_2 oraz 3B_1 , natomiast stan wzbudzony 3B_2 jest nieco gorzej opisany i rozbieżności pomiędzy wynikami uzyskanymi w obliczeniach i danymi eksperymentalnymi są rzędu 20%.

Własności elektryczne stanu podstawowego oraz stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu

W tabelach B.5, B.6, B.7, B.8, A.6 zebrano rezultaty obliczeń własności elektrycznych cząsteczki ozonu dla stanu podstawowego oraz singletowych stanów wzbudzonych. Moment dipolowy i polaryzowalność dipolowa stanu podstawowego molekuly O_3 były przedmiotem wielu badań zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych. Natomiast niewiele jest doniesień literaturowych dotyczących własności elektrycznych stanów wzbudzonych ozonu. D. Jonsson i współpracownicy [125] zastosowali metody SCF oraz CASSCF w połączeniu z bazą Pol do obliczeń polaryzowalności dipolowej

stanów wzbudzonych 1B_2 oraz 1B_1 , jednakże w obliczeniach zastosowano geometrię stanu podstawowego. Natomiast A. Bag i współpracownicy [126] obliczyli składową (zz) polaryzowalności dipolowej trzech stanów singletowych 1A_2 , 1B_1 , 1B_2 oraz trzech stanów trypletowych 3A_2 , 3B_1 , 3B_2 dla geometrii stanu podstawowego oraz moment dipolowy i α_{zz} dla stanów 1B_2 , 3B_2 z użyciem geometrii zoptymalizowanej dla analizowanego stanu wzbudzonego. Obliczenia wykonali metodą FSMRCCSD w bazie funkcyjnej DZP oraz DZP+sp.

Moment dipolowy, składowe, wartość średnia oraz anizotropia tensora polaryzowalności stanu podstawowego cząsteczki ozonu obliczone metodą CCSDT w bazie HyPol wraz z danymi literaturowymi zostały zebrane w tabeli 6.17. Uzyskane rezultaty obliczeń momentu dipolowego oraz własności elektrycznych wyższych rzędów pozostają w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi. Różnica pomiędzy eksperymentalną [127] i obliczoną metodą CCSDT wartością momentu dipolowego wynosi 6.5%. Analogiczne różnice dla α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , $\Delta\alpha_{zz}$ oraz wartości średniej tensora polaryzowalności wynoszą odpowiednio: 1.2%, 1.5%, 7.9%, 2.5%, 0.5%. Zastosowanie w obliczeniach własności elektrycznych cząsteczki O_3 bazy HyPol (43 - funkcje bazy), pozwala na uzyskanie rezultatów nie odbiegających zarówno od wartości eksperymentalnych jak i rezultatów teoretycznych obliczonych z wykorzystaniem większych baz funkcyjnych [128]. Uwzględnienie w obliczeniach momentu dipolowego stanu X^1A_1 cząsteczki ozonu operatora wzbudzeń trzykrotnych powoduje zmniejszenie jego wartości o około 5%. Stosując rozszerzone bazy Dunninga (aug-cc-pVTZ, d-aug-cc-pVTZ, t-aug-cc-pVTZ) na poziomie metody sprzężonych klasterów z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych oraz podwójnych do obliczeń momentu dipolowego uzyskano zbliżone rezultaty. Dodanie funkcji polaryzacyjnych i dyfuzyjnych do bazy Pol powoduje wzrost wartości momentu dipolowego o 1.7%. Dla składowej (xx) polaryzowalności dipolowej wartości uzyskane w obliczeniach metodą CCSDT z użyciem baz funkcyjnych Pol oraz HyPol są większe o około 1% od wartości uzyskanych metodą CCSD, natomiast dla bazy funkcyjnej aug-cc-pVTZ pełne uwzględnienie wzbudzeń trzykrotnych powoduje zmniejszenie wartości α_{xx} o 0.04 jednostki atomowej polaryzowalności dipolowej. Wartości składowej (yy) polaryzowalności dipolowej obliczone metodą CCSDT w bazach Pol, HyPol oraz aug-cc-pVTZ są niższe o około 6% od uzyskanych metodą CCSD. Odmienna sytuacja występuje dla składowej (zz) polaryzowalności dipolowej.

Uwzględnienie operatora T_3 w obliczeniach powoduje wzrost wartości o 0.09 jednostki atomowej polaryzowalności dipolowej dla bazy Pol, o 0.11 dla bazy HyPol i o 0.04 jednostki atomowej polaryzowalności dipolowej dla bazy aug-cc-pVTZ.

Tabela 6.17: Własności elektryczne (j.at.) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym, obliczone w bazie funkcyjnej HyPol.

	CCSDT		Lit.		Eks.
μ	0.2236	0.2392 ^a	0.2175 ^b	0.20998 ^c	0.2100 ^d
α_{xx}	12.05	11.88 ^a	12.01 ^b	12.29 ^c	12.2 ^d
α_{yy}	31.46	33.76 ^a	31.27 ^b	32.67 ^c	31.0 ^d
α_{zz}	14.56	14.18 ^a	14.53 ^b	12.05 ^c	13.5 ^d
$\bar{\alpha}$	19.36	19.94 ^a	19.27 ^b	18.90 ^c	18.90 ^d
$\Delta\alpha$	18.28	20.83 ^a	18.13 ^b	20.50 ^c	18.2 ^d

^a [128] - CCSD/[7s5p4d2f],

^b [128] - CCSD(T)/[7s5p4d2f],

^c [129] - eksperyment,

^d [127] - eksperyment.

Teoretyczne wyznaczanie własności elektrycznych wymaga zastosowania baz funkcyjnych zawierających zarówno funkcje dyfuzyjne jak i polaryzacyjne. Baza aug-cc-pVTZ spełnia wymienione warunki, jednakże dodatek funkcji dyfuzyjnych (baza d-aug-cc-pVTZ) skutkuje wzrostem wartości wszystkich składowych polaryzowalności dipolowej: α_{xx} o 2.9%, α_{yy} o 0.6% a składowej α_{zz} o 2.1%. Różnica pomiędzy wartościami składowych polaryzowalności dipolowej uzyskanymi w bazach d-aug-cc-pVTZ oraz t-aug-cc-pVTZ jest niewielka i nie przekracza 0.1%, co świadczy o wysyceniu bazy funkcyjnej. Natomiast efekt bazy funkcyjnej związany z dodaniem do bazy funkcyjnej Pol funkcji polaryzacyjnych oraz dyfuzyjnych powoduje wzrost wartości wszystkich trzech składowych polaryzowalności dipolowej odpowiednio o: 0.3% (α_{xx}), 0.6% α_{yy} oraz 0.5% α_{zz} dla metody CCSD. Analogiczne zmiany dla metody CCSDT wynoszą: 0.5%, 0.6% oraz 0.6%.

Uwzględnienie w obliczeniach operatora wzbudzeń trzykrotnych skutkuje zmniej-

szeniem wartości średniej oraz anizotropii polaryzowalności dipolowej dla wszystkich zastosowanych baz funkcyjnych, jednakże zmiana w przypadku $\bar{\alpha}$ nie przekracza 8%, natomiast dla $\Delta\alpha$ wynosi około 10%. Dla baz funkcyjnych d-aug-cc-pVTZ oraz t-aug-cc-pVTZ obserwuje się efekt wysycenia bazy funkcyjnej (rozszerzenie bazy funkcyjnej nie powoduje zmiany obliczanej wielkości) zarówno dla wartości średniej polaryzowalności dipolowej jak i anizotropii polaryzowalności.

Wykonano również obliczenia momentu dipolowego oraz polaryzowalności dipolowej dla trzech singletowych stanów wzbudzonych: 1A_2 , 1B_1 oraz 1B_2 . Obliczenia własności elektrycznych przeprowadzono dla geometrii optymalnej danego stanu wzbudzonego uzyskanej metodą EOM-CCSD w bazie funkcyjnej t-aug-cc-pVTZ. Dla stanów wzbudzonych 1A_2 oraz 1B_2 obserwuje się wzrost wartości momentu dipolowego względem wartości obliczonej w tej samej bazie funkcyjnej dla stanu podstawowego, odpowiednio o około 30% oraz 40%. Natomiast dla stanu wzbudzonego 1B_1 wartość wektora momentu dipolowego ulega zmniejszeniu o około 60%. Efekt związany z rozszerzeniem bazy funkcyjnej aug-cc-pVTZ jest zanedbywalny dla stanów 1A_2 oraz 1B_1 , w przypadku stanu 1B_2 dodanie funkcji dyfuzyjnych powoduje niewielki wzrost wartości momentu dipolowego o 1%. Dodanie funkcji polaryzacyjnych oraz dyfuzyjnych do bazy funkcyjnej Pol powoduje wzrost wartości momentu dipolowego stanów wzbudzonych o: 0.9% dla stanu 1A_2 , 5.2% dla stanu 1B_1 oraz 0.9 % dla stanu 1B_2 .

Składowa α_{xx} dla stanów wzbudzonych 1A_2 oraz 1B_1 ma wartości wyższe od odpowiedniej składowej polaryzowalności dipolowej stanu podstawowego cząsteczki ozonu, jednakże wzrost wartości nie przekracza 6%. Dla stanu 1B_2 wzrost wartości składowej (xx) polaryzowalności dipolowej jest większy i sięga 33%. W przypadku składowej α_{yy} , wzrost wartości względem składowej (yy) stanu podstawowego występuje dla stanów 1B_1 oraz 1B_2 , o odpowiednio 49% i 15%. Dla stanu 1A_2 następuje nieznaczne obniżenie wartości nie przekraczające 5%. Podobna sytuacja występuje w przypadku składowej α_{zz} , z tą różnicą, że wzrost wartości wywołany wzbudzeniem elektronu występuje dla stanów 1A_2 oraz 1B_2 , natomiast wartości obliczone dla stanu 1B_1 są niższe o około 4%. Wartości α_{xx} , α_{yy} oraz α_{zz} uzyskane w bazach funkcyjnych d-aug-c-pVTZ oraz t-aug-cc-pVTZ dla analizowanych stanów wzbudzonych są do siebie bardzo zbliżone, co świadczy o wysyceniu bazy funkcyjnej zawierającej pierwszą oraz drugą powłokę polaryzacyjną. Rezultaty obliczeń składowych tensora polaryzowalności dipolowej z

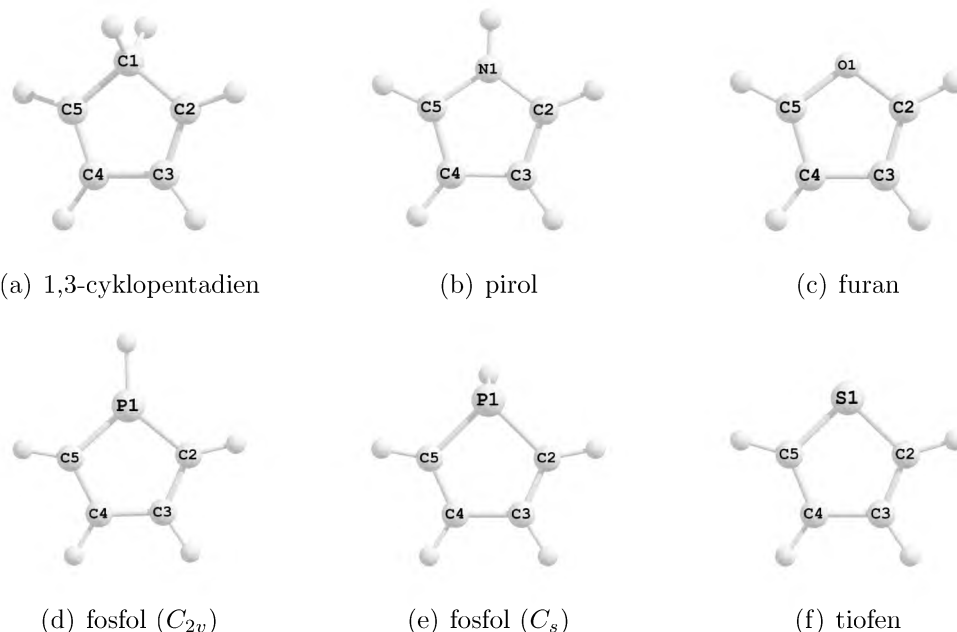
zastosowaniem bazy aug-cc-pVTZ są nieco niższe od wartości uzyskanych w bazach większych, jednakże różnice nie przekraczają 5%. Również wyniki obliczeń α_{xx} , α_{yy} oraz α_{zz} stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu w bazach Pol oraz HyPol pozostają w dobrej zgodności z rezultatami uzyskanymi w bazie t-aug-cc-pVTZ, co potwierdza zasadność stosowania bazy Pol a zwłaszcza bazy HyPol do obliczeń własności molekularnych stanów wzbudzonych.

Tabela B.8 zawiera rezultaty obliczeń metodą EOM-CCSD wartości średniej oraz anizotropii polaryzowalności dipolowej singletowych stanów wzbudzonych. Uzyskane we wszystkich zastosowanych bazach funkcyjnych wyniki wykazują dobrą zgodność. Znacząca zmiana wartości α_{yy} stanu 1B_1 względem wartości tej składowej dla stanu podstawowego, powoduje również istotne zmiany $\bar{\alpha}$ oraz $\Delta\alpha$. Wartość średnia polaryzowalności dipolowej stanu 1B_1 jest o około 22% większa od wielkości wyznaczonej dla stanu podstawowego, natomiast wartość anizotropii polaryzowalności ulega zmianie z około 20 jednostek atomowych anizotropii polaryzowalności dipolowej do około 36 jednostek. Efekt ten świadczy o bardzo istotnych zmianach w gęstości elektronowej wywołanych wzbudzeniem elektronowym ($6a_1 \rightarrow 2b_1$).

W literaturze nie ma danych eksperymentalnych dotyczących własności elektrycznych stanów wzbudzonych cząsteczki ozonu. Liczba prac teoretycznych, w których obliczano moment dipolowy oraz polaryzowalność dipolową dla geometrii optymalnej stanu wzbudzonego jest również niewielka. W roku 2009 A. Bag i współpracownicy [126] wyznaczyli metodą FSMRCCSD moment dipolowy oraz składową (zz) polaryzowalności dipolowej dla stanów 1B_2 oraz 3B_2 stosując geometrię optymalną stanów wzbudzonych. Obliczenia wykonano w bazie DZP+sp i uzyskano następujące rezultaty: $\mu = 0.235$ oraz $\alpha_{zz} = 13.73$. Porównując wyniki badań A. Baga i współpracowników z przedstawionymi w niniejszej rozprawie należy zauważyć znaczną rozbieżność, która wynika zarówno z różnic w geometrii użytej do obliczeń własności elektrycznych, jak i faktu, iż zastosowana w pracy [126] baza funkcyjna DZP+sp nie dostatecznie dobrze opisuje stany wzbudzone cząsteczki O_3 . Przedstawione rezultaty obliczeń wskazują, że metody obliczeniowe EOM-CCSD oraz EOM-CCSDT są skutecznym narzędziem w obliczeniach geometrii optymalnej i własności molekularnych cząsteczki ozonu, pomimo że wykazuje ona charakter multireferencyjny.

6.2 Związki heterocykliczne: 1,3-cyklopentadien, pirol, furan, fosfol, tiofen

Rysunek 6.1: Struktury badanych związków heterocyklicznych.



Obliczenia własności elektrycznych 1,3-cyklopentadienu oraz jego pochodnych: pirolu, furanu, fosfolu i tiofenu, miały na celu określenie wpływu substytucji grupy metylenowej grupami funkcyjnymi $> NH$, $> PH$ lub heteroatomem (tlenu, siarki) na zmiany wartości momentu dipolowego, polaryzowalności dipolowej oraz pierwszej i drugiej hiperpolaryzowalności. Ponadto zbadano wpływ uwzględnienia korelacji elektronowej na własności elektryczne badanych cząsteczek, stosując w obliczeniach bazy funkcyjne przeznaczone do obliczeń tego typu wielkości.

Dla cząsteczek 1,3-cyklopentadienu, pirolu, furanu i tiofenu obliczenia własności elektrycznych zostały przeprowadzone dla geometrii eksperymentalnych, natomiast w przypadku cząsteczki fosfolu, wykonano optymalizację geometrii metodą DFT z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP w bazie funkcyjnej cc-pVTZ (Dodatek C). Uzyskana struktura geometryczna cząsteczki fosfolu dla minimum globalnego jest nie-

planarna i w dalszej części niniejszej pracy wyniki własności elektrycznych uzyskane dla tej geometrii będą oznaczane jako fosfoLcs (uzyskana geometria optymalna należy do punktowej grupy symetrii C_s). Wykonano również optymalizację geometrii cząsteczki fosfolu wymuszając planarność pierścienia heterocyklicznego i w dalszej części pracy rezultaty obliczeń własności elektrycznych dla tej geometrii będą oznaczane jako fosfoLc2v (uzyskana geometria należy do punktowej grupy symetrii C_{2v}). Dla uzyskanych geometrii cząsteczki fosfolu, wykonano analizę wibracyjną metodą DFT z użyciem funkcjonału B3LYP oraz bazy funkcyjnej cc-pVTZ. Obliczenia potwierdziły że, geometria nieplanarna stanowi minimum globalne na hiperpowierzchni energii potencjalnej, natomiast geometria planarna to tzw punkt siodłowy na owej hiperpowierzchni. Różnice energii pomiędzy geometrią optymalną struktury nieplanarnej a geometrią optymalną struktury planarnej przedstawia tabela 6.18:

Tabela 6.18: Różnice energii pomiędzy strukturą nieplanarną i planarną cząsteczki fosfolu uzyskane w bazie funkcyjnej aug-cc-pVTZ. Wyniki w $[kJ \cdot mol^{-1}]$

metoda obliczeniowa	SCF	PBE0	B3LYP	MP2	CCSD
ΔE	96.82	62.38	69.83	52.09	79.34

Punktowa grupa symetrii cząsteczek 1,3-cyklopentadienu, pirolu, furanu, tiofenu oraz planarnej struktury cząsteczki fosfolu to C_{2v} , dlatego też podczas obliczeń cząsteczki te zostały umiejscowione w płaszczyźnie yz a oś z pokrywała się z osią C_2 badanego układu. Dla tej grupy związków chemicznych obliczono: moment dipolowy (μ_z), trzy składowe tensora polaryzowalności dipolowej ($\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$), wartość średnią polaryzowalności dipolowej oraz anizotropię, trzy składowe tensora pierwszej hiperpolaryzowalności ($\beta_{zzz}, \beta_{xxz}, \beta_{yyz}$) oraz wartość średnią pierwszej hiperpolaryzowalności, sześć składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności ($\gamma_{xxx}, \gamma_{yyy}, \gamma_{zzz}, \gamma_{xxy}, \gamma_{xxz}, \gamma_{yyz}$) i wartość średnią drugiej hiperpolaryzowalności. Cząsteczka fosfolu o strukturze nieplanarnej została w obliczeniach ustawiona tak, aby płaszczyzna symetrii pokrywała się z płaszczyzną xz . Dla nieplanarnej molekuly fosfolu obliczono: dwie składowe momentu dipolowego (μ_x, μ_z) oraz wartość średnią momentu dipolowego, cztery składowe tensora polaryzowalności dipolowej ($\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xz}$), wartość śred-

nią polaryzowalności dipolowej oraz anizotropię, sześć składowych tensora pierwszej hiperpolaryzowalności ($\beta_{xxx}, \beta_{zzz}, \beta_{xxz}, \beta_{xzz}, \beta_{yyx}, \beta_{yyz}$) oraz wartość średnią pierwszej hiperpolaryzowalności, sześć niezależnych składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności ($\gamma_{xxxx}, \gamma_{yyyy}, \gamma_{zzz}, \gamma_{xxyy}, \gamma_{xxzz}, \gamma_{yyzz}$) oraz wartość średnią drugiej hiperpolaryzowalności. W obliczeniach zamrożono orbitale powłok wewnętrznych. Rezultaty obliczeń własności elektrycznych cząsteczek: 1,3-cyklopentadienu, pirolu, furanu, fosfolu i tiofenu zostały przedstawione w dodatku D.

6.2.1 Własności elektryczne cząsteczki 1,3-cyklopentadienu

Własności elektryczne cząsteczki 1,3-cyklopentadienu były przedmiotem wielu badań zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych, zwłaszcza w odniesieniu do momentu dipolowego [130–140]. Uzyskane rezultaty pierwszego niezerowego momentu multipolowego cząsteczki 1,3-cyklopentadienu zebrano w tabeli D.1, natomiast porównanie wyników obliczeń metodami SCF, CCSD oraz CCSD(T) z danymi literaturowymi przedstawiono w tabeli 6.19.

Eksperymentalnie wyznaczone wartości momentu dipolowego 1,3-cyklopentadienu mieszczą się w dosyć szerokim przedziale od -0.134 [134] do -0.209 [131] jednostki atomowej momentu dipolowego. Dane teoretyczne również nie dają jednoznacznej odpowiedzi co do wartości tej wielkości, ponieważ uzyskane wyników zawierają się w przedziale od -0.118 [139] do -0.191 [140] jednostki atomowej momentu dipolowego. W rozdziale piątym zwrócono uwagę na niezwykle istotny czynnik w obliczeniach własności elektrycznych, którym jest dobór odpowiednich baz funkcyjnych. Baza HyPol - opracowana do teoretycznego wyznaczania własności elektrycznych molekuł oraz baza aug-cc-pVTZ w połączeniu z metodami obliczeniowymi uwzględniającymi korelację elektronową, gwarantują uzyskanie wiarygodnych wartości momentu dipolowego cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Należy zwrócić uwagę na bardzo zbliżone rezultaty obliczeń momentu dipolowego metodą CCSD(T) w bazie HyPol oraz metodą CCSD w bazie aug-cc-pVTZ dla których uzyskano odpowiednio wartości: -0.1581 oraz -0.1583. Wyniki te są porównywalne z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi przez: V. W. Laurie [132] K. S. Pitzer [133] oraz L. H. Scharpen i V. W. Laurie [135]. Zastosowane w obliczeniach funkcjonały gęstości przeszacowują wartość bezwzględną momentu

dipolowego niezależnie od użytej bazy funkcyjnej. Warty zauważenia jest fakt stosunkowo niewielkiego wpływu uwzględnienia korelacji elektronowej na poziomie metody CCSD(T): dla bazy Z3Pol wynosi 0.6% a dla bazy Pol 2.3%.

Tabela 6.19: Moment dipolowy cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda	Z3Pol	Pol	aug-cc-pVTZ
SCF	-0.1650	-0.1617	-0.1606
CCSD	0.0687	-0.1550	-0.1583
CCSD(T)	-0.1659	-0.1581	
Lit.	-0.126 ^{a1}	-0.160 ^{a2}	-0.145 ^{a3}
	-0.156 ^b	-0.118 ^{c1}	-0.185 ^{c2}
	-0.186 ^{d1}	-0.191 ^{d2}	-0.181 ^{d3}
Eks.	-0.177 ^e	-0.209 ^f	-0.165 ^g
	-0.134 ⁱ	-0.163 ^j	-0.165 ^h

^{a1} [137] - SCF/6-31G**, ^{a2} SCF/6-31+G(d,p),

^{a3} [137] - SCF/6-31+G(3d,3p), ^{a4} MP2/6-31+G(d,p),

^b [138] - SCF/6-311++G**,

^{c1} [139] - SCF/Pol, ^{c2} B3LYP/Pol,

^{d1} [140] - B3LYP/cc-pVDZ, ^{d2} B97-1/cc-pVDZ,

^{d3} [140] - B97-1/cc-pVTZ, ^{d4} MP2/cc-pVDZ,

^e [130],

^f [131],

^g [132],

^h [133],

ⁱ [134],

^j [135],

^k [136].

Analogiczny efekt lecz na poziomie metody CCSD dla bazy aug-cc-pVTZ wynosi 1.5%. Nieiteracyjne uwzględnienie wzbudzeń trzykrotnych w metodzie sprzężonych klasterów, zwłaszcza dla bazy funkcyjnej Z3Pol, powoduje obniżenie wartości momentu dipolowego z 0.0687 (rezultat uzyskany metodą CCSD) do wartości -0.1659

(CCSD(T)). Zaskakujące jest również to, że wartość momentu dipolowego, obliczona metodą Hartree-Focka w bazie funkcyjnej Pol przez S. Millefiori i współpracowników [139], różni się od wartości uzyskanej przez autora niniejszej pracy o 0.043 jednostki atomowej momentu dipolowego, natomiast wartości uzyskane metodą DFT z użyciem funkcjonału B3LYP również dla bazy Pol pozostają w dobrej zgodności. Millefiori i współpracownicy w obliczeniach własności elektrycznych cząsteczki 1,3-cyklopentadienu metodą Hartree-Focka zastosowali geometrię uzyskaną z optymalizacji metodą HF w bazie Pol, natomiast w obliczeniach własności elektrycznych metodą DFT użyli geometrii optymalnej uzyskanej metodą DFT(B3LYP) w bazie funkcyjnej Pol. Rozbieżność w uzyskanych wartościach momentu dipolowego 1,3-cyklopentadienu wynika z faktu niedostatecznie dokładnego odtworzenia geometrii eksperymentalnej poprzez optymalizację metodą Hartree-Focka w bazie funkcyjnej Pol. Optymalizacja geometrii ma poziomie metody DFT z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP, pozwoliła na odtworzenie geometrii eksperymentalnej: różnice w długościach wiązań pomiędzy geometrią eksperymentalną i geometrią optymalną B3LYP/POL nie przekraczają 0.01 Å, natomiast różnice w kątach walencyjnych nie przekraczają 0.5 stopnia, co skutkuje zbliżonymi rezultatami obliczeń momentu dipolowego 1,3-cyklopentadienu.

Dla własności elektrycznych wyższych rzędów (polaryzowalności oraz hiperpolaryzowalności) nie są dostępne dane eksperymentalne, natomiast dane teoretyczne ograniczają się do obliczeń metodami SCF, MP2 oraz DFT [137, 141]. Rezultaty obliczeń składowych polaryzowalności dipolowej, anizotropii polaryzowalności dipolowej oraz wartości średniej zostały przedstawione w tabeli D.1, natomiast porównanie uzyskanych rezultatów z danymi literaturowymi zawiera tabela 6.20.

Ze względu na symetrię dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu można wyróżnić trzy składowe polaryzowalności dipolowej. Największą wartość wykazuje składowa α_{zz} zaś najmniejszą składowa prostopadła do płaszczyzny molekuly α_{xx} . Wszystkie z zastosowanych metod obliczeniowych pozwoliły na uzyskanie zbliżonych rezultatów, jedynie dla metody CCSD baza funkcyjna Z3Pol generuje rezultaty o wyższych wartościach niż pozostałe użyte bazy funkcyjne: różnica nie przekracza 5%. Wpływ uwzględnienia korelacji elektronowej jest niewielki i wynosi (CCSD(T)/Pol): 0.4%, 1.6% oraz 0.9% odpowiednio dla składowej α_{xx} , α_{yy} i α_{zz} . Dla wartości średniej polaryzowalności dipolowej efekt ten nie przekracza 0.2% (CCSD(T)/Pol). Analogiczny efekt dla

anizotropii polaryzowalności wynosi 0.7%. Na uwagę zasługuje fakt, że obliczenia z wykorzystaniem kompaktowej bazy funkcyjnej Z3Pol odtworzyły wyniki uzyskane dla większych baz funkcyjnych: Pol oraz aug-cc-pVTZ. Obliczone rezultaty polaryzowalności dipolowej są w dobrej zgodności z danymi literaturowymi i stanowią ich istotne uzupełnienie.

Tabela 6.20: Polaryzowalność dipolowa cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	41.051	61.261	65.442	22.593	55.918
/Pol	41.946	61.001	66.106	22.055	56.351
/aug-cc-pVTZ	42.006	61.116	66.216	22.106	56.446
CCSD/Z3Pol	43.186	64.718	69.204	24.090	59.036
/Pol	41.920	62.207	66.103	22.490	56.743
/aug-cc-pVTZ	41.582	61.846	65.798	22.502	56.409
CCSD(T)/Z3Pol	41.705	62.253	65.026	22.066	56.328
/Pol	41.778	61.995	65.534	22.199	56.436
SCF/6-31G** ^a	24.4	50.2	59.3	31.4	44.6
SCF/6-31+G(d,p) ^a	34.9	55.4	63.7	22.8	52.3
SCF/6-31+G(3d,3p) ^a	40.8	58.7	64.8	21.6	54.8
MP2/6-31G(d,p) ^a	39.8	58.7	62.5	21.0	53.7
SCF/Pol ^b	42.4	61.9	67.4	22.8	57.2
B3LYP/Pol ^b	42.8	66.0	69.1	24.9	59.3
MP2/Pol ^b	42.9	63.9	66.8	22.6	57.9

^a [137],

^b [141].

Analogiczna sytuacja odnośnie danych literaturowych jak w przypadku polaryzowalności dipolowej występuje dla tensora pierwszej hiperpolaryzowalności. Ze względu na symetrię cząsteczki 1,3-cyklopentadienu istnieją tylko trzy niezależne składowe tensora pierwszej hiperpolaryzowalności, które wraz z wartością średnią zebrano w

tabeli D.2. Wyniki literaturowe wraz z obliczonymi wartościami pierwszej hiperpolaryzowalności metodami Hartree-Focka oraz sprzężonych klasterów zawiera tabela 6.21.

Tabela 6.21: Pierwsza hiperpolaryzowalność cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$
SCF/Z3Pol	-32.21	-10.01	13.77	-17.07
/Pol	-30.61	-12.53	12.54	-18.36
/aug-cc-pVTZ	-30.17	-12.55	15.65	-16.24
CCSD/Z3Pol	-50.40	-2.636	22.10	-18.56
/Pol	-45.49	-7.981	14.33	-23.48
/aug-cc-pVTZ	-42.82	-7.024	15.75	-20.46
CCSD(T)/Z3Pol	-48.84	-6.161	15.72	-23.57
/Pol	-44.02	-8.033	12.99	-23.44
SCF/6-31G** ^a	-21.0	31.4	-1.40	5.40
SCF/6-31+G(d,p) ^a	-49.4	-17.7	16.0	-30.7
SCF/6-31+G(3d,3p) ^a	-48.0	-16.3	21.0	-26.0
SCF/cc-pVDZ ^b	-25.1	33.9	4.8	8.2
SCF/aug-cc-pVDZ ^b	-34.8	-11.5	21.3	-15.0
SCF/d-aug-cc-pVDZ ^b	-29.9	-11.8	12.1	-17.8
SCF/Pol ^b	-30.5	-12.3	8.9	-20.3
MP2/Pol ^b	-43.8	-7.9	19.2	-19.6

^a [137],

^b [141].

Uzyskane rezultaty wskazują na konieczność użycia w obliczeniach pierwszej hiperpolaryzowalności 1,3-cyklopentadienu metod uwzględniających korelację elektronową, zwłaszcza dla składowych β_{zzz} oraz β_{xxz} , których wartości ulegają zmianie odpowiednio o 44% oraz 36% (CCSD(T)/Pol). Wszystkie trzy użyte w obliczeniach bazy funkcyjne pozwalają na uzyskanie zbliżonych rezultatów dla składowej β_{yyz} . Rozbież-

ności dla składowej β_{zzz} , w obrębie metody SCF są niewielkie i nie przekraczają 7%. Dla metod uwzględniających korelację elektronową różnice w obliczonych wartościach składowej β_{zzz} pomiędzy bazami funkcyjnymi rosną, jednakże nie przekraczają 22% (metoda obliczeniowa MP2). Dla składowej (xxz) tensora pierwszej hiperpolaryzowalności baza funkcyjna Z3Pol w połączeniu z metodą obliczeniową DFT (funkcjonały PBE0 oraz B3LYP) generuje wynik zaniżony względem pozostałych dwóch baz funkcyjnych. Analogiczny efekt obserwuje się dla metody CCSD. Świadczy to o niedostatecznym wysyceniu bazy funkcyjnej Z3Pol w kierunku prostopadłym do płaszczyzny cząsteczki. Porównanie z danymi literaturowymi wskazuje na konieczność stosowania w obliczeniach baz funkcyjnych zawierających funkcje polaryzacyjne oraz dyfuzyjne.

Tabela 6.22: Druga hiperpolaryzowalność cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	9832	13870	6442	6636	3211	2120	10820
/Pol	13570	15030	7407	7861	3931	2604	12960
/aug-cc-pVTZ	12570	14740	7395	7842	3995	2566	12700
CCSD/Z3Pol	11670	19810	12030	7793	4633	4738	15570
/Pol	13460	18930	12050	7771	4683	4484	15660
/aug-cc-pVTZ	11470	17490	11170	6981	4328	4096	14190
CCSD(T)/Z3Pol	10830	17710	11040	7257	4321	4210	14230
/Pol	13120	17840	11520	7625	4502	4297	15070
SCF/Pol ^a	14726	16426	7965	8582	4246	2912	14120
B3LYP/Pol ^a	17709	23651	14668	11482	6026	5466	20395
MP2/Pol ^a	16325	21378	12279	10079	5451	5055	18231

^a [141].

Wartości sześciu niezależnych składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczki 1,3-cyklopentadienu oraz wartość średnia drugiej hiperpolaryzowalności zostały przedstawione w tabeli D.2, zaś porównanie wybranych rezultatów obliczeń z danymi literaturowymi zawiera tabela 6.22. Największy wpływ korelacji elektronowej

obserwuje się dla składowych γ_{yyyy} oraz γ_{zzzz} - zwiększenie wartości uzyskanej metodą SCF w bazie Pol o odpowiednio około 19% i 56% względem wartości otrzymanej metodą CCSD(T) w bazie Pol. Analogiczny efekt dla wartości średniej drugiej hiperpolaryzowalności wynosi 16%. Rezultaty obliczeń tensora drugiej hiperpolaryzowalności uzyskane z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP różnią się znacząco od rezultatów uzyskanych metodą sprzężonych klasterów jak i metody MP2. Wartość średnia tensora drugiej hiperpolaryzowalności, obliczona z zastosowaniem funkcjonału B3LYP w bazie Pol, jest większa o 27% od wartości uzyskanej metodą CCSD(T) w bazie funkcyjnej Pol. Efekt przeszacowania wartości drugiej hiperpolaryzowalności dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu potwierdzają również dane literaturowe. Funkcjonał PBE0 w połączeniu z zastosowanymi bazami funkcyjnymi lepiej opisuje drugą hiperpolaryzowalność 1,3-cyklopentadienu: różnica pomiędzy wartością uzyskaną funkcjonałem PBE0 a wartością uzyskaną metodą CCSD(T) w bazie Pol wynosi 610 j.at. co stanowi 4% wartości CCSD(T)/Pol. Znaczące różnice pomiędzy wartościami literaturowymi [141] a uzyskanymi przez autora wynikają z zastosowania w obliczeniach tensora drugiej hiperpolaryzowalności różnych geometrii, co jest potwierdzeniem istotnego wpływu geometrii na obliczanie własności elektrycznych molekuł.

6.2.2 Własności elektryczne cząsteczki pirolu

Obliczone własności elektryczne cząsteczki pirolu zostały przedstawione w tabelach D.3 D.4 w dodatku D. Tabele 6.23, 6.24, 6.25 oraz 6.26 zawierają rezultaty obliczeń momentu dipolowego, polaryzowalności dipolowej, pierwszej hiperpolaryzowalności oraz drugiej hiperpolaryzowalności metodami SCF, CCSD i CCSD(T) w bazach funkcyjnych Z3Pol, Pol oraz aug-cc-pVTZ wraz z dostępnymi danymi literaturowymi.

Molekularne własności elektryczne pirolu były przedmiotem badań zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych [137, 142–147] Cząsteczka pirolu jest silniej polarna w stosunku do 1,3-cyklopentadienu. Jej moment dipolowy jest prawie czterokrotnie większy co do wartości bezwzględnej od momentu dipolowego 1,3-cyklopentadienu. Analogicznie jak dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu, wpływ uwzględnienia korelacji elektronowej w obliczeniach momentu dipolowego pirolu jest niewielki i nie przekracza 2%. Rezultaty obliczeń uzyskane z zastosowaniem baz funkcyjnych: Z3Pol, Pol oraz

aug-cc-pVTZ są do siebie zbliżone w obrębie danej metody obliczeniowej (różnice nie przekraczają 2%). Wyniki uzyskane metodami CCSD, CCSD(T) oraz DFT z wykorzystaniem funkcjonu B3LYP pozostają w bardzo dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi momentu dipolowego.

Tabela 6.23: Moment dipolowy cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda	Z3Pol	Pol	aug-cc-pVTZ	
SCF	-0.7173	-0.7275	-0.7307	
CCSD	-0.7152	-0.7244	-0.7194	
CCSD(T)	-0.7176	-0.7253		
Lit.	-0.744 ^{a1}	-0.759 ^{a2}	-0.735 ^{a3}	-0.749 ^{a4}
	-0.76 ^{b1}	-0.74 ^{b2}	-0.78 ^{b3}	-0.74 ^{b4}
	-0.730 ^{c1}	-0.728 ^{c2}	-0.719 ^{c3}	-0.739 ^{c4}
	-0.726 ^{c5}	-0.727 ^{c6}		
Eks.	-0.700 ^d	-0.685 ^e	-0.71 ^f	-0.61 ^f
	-0.83 ^f			

^{a1} [137] - SCF/6-31G**, ^{a2} SCF/6-31+G(d,p),

^{a3} [137] - SCF/6-31+G(3d,3p), ^{a4} MP2/6-31+G(d,p),

^{b1} [142] - SCF/6-31G*, ^{b2} SCF/DZ(sp,p)+P+F,

^{b3} [142] - MP2/6-31G*, ^{b4} MP2/DZ(sp,p)+P+F,

^{c1} [143] - SCF/Pol, ^{c2} PBE0/Pol,

^{c3} [143] - B3LYP/Pol, ^{c4} MP2/Pol,

^{c5} [143] - CCSD/Pol, ^{c6} CCSD(T)/Pol,

^d [144] - eksperyment,

^e [145] - eksperyment,

^f [146] - eksperyment.

Uzyskane wartości składowych tensora polaryzowalności dipolowej cząsteczki pirolu są niższe w przypadku α_{xx} oraz α_{zz} niż odpowiednie składowe cząsteczki 1,3-cyklopentadienu, natomiast składowa α_{yy} rośnie nieznacznie. Porównując rezultaty obliczone metodą CCSD(T) w bazie funkcyjnej Pol dla obydwu cząsteczek stwierdzono, że wartości składowych polaryzowalności α_{xx} i α_{zz} maleją odpowiednio o 6.0%

i 6.8%, podczas gdy wartość składowej (α_{yy}) wzrasta o 2.0%.

Tabela 6.24: Polaryzowalność dipolowa cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	37.591	61.441	59.403	22.899	52.812
/Pol	38.881	61.478	59.844	21.826	53.401
/aug-cc-pVTZ	38.901	61.571	59.903	21.884	53.458
CCSD/Z3Pol	39.561	64.087	61.847	23.486	55.165
/Pol	39.462	63.658	61.782	23.315	54.967
/aug-cc-pVTZ	38.878	63.122	61.236	23.358	54.412
CCSD(T)/Z3Pol	39.191	63.576	61.004	23.206	54.590
/Pol	39.275	63.218	61.057	22.939	54.517
SCF/6-31G** ^a	18.1	49.1	50.6	31.8	39.3
SCF/6-31+G(d,p) ^a	34.9	54.9	55.4	20.3	48.4
SCF/6-31+G(3d,3p) ^a	38.0	57.9	58.5	20.3	51.4
MP2/6-31+G(d,p) ^a	35.7	55.6	57.4	20.9	49.6
SCF/Pol ^b	38.95	61.92	60.22	22.17	53.70
PBE0/Pol ^b	38.41	64.27	61.37	24.54	54.68
B3LYP/Pol ^b	39.13	65.41	62.39	24.91	55.64
MP2/Pol ^b	39.85	64.36	61.52	23.22	55.24
CCSD/Pol ^b	38.84	62.76	61.12	23.14	54.24
CCSD(T)/Pol ^b	39.31	63.68	61.63	23.41	54.87
Eks.	39.1 ^c	62.7 ^c	58.6 ^c	22.05 ^c	53.56 ^c
				16.74 ^d	55.80 ^d

^a [137],

^b [143],

^c [144],

^d [148].

Zmiany wartości składowych polaryzowalności dipolowej powodują zmniejszenie war-

tości średniej o 3.4% oraz wzrost anizotropii o 3.3%. Uwzględnienie korelacji elektronowej na poziomie metody CCSD(T) powoduje wzrost wartości wszystkich składowych polaryzowalności dipolowej, w wyniku czego wartość średnia polaryzowalności wzrasta o 2.1% (Pol) względem wartości uzyskanej metodą SCF.

Wartości składowych tensora polaryzowalności dipolowej, obliczone metodą DFT z wykorzystaniem funkcjonałów B3LYP oraz PBE0 są zbliżone do wartości uzyskanych metodą sprzężonych klasterów (CCSD(T)) oraz MP2. Obliczone rezultaty składowych polaryzowalności dipolowej pozostają w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi, przy czym dla składowych α_{yy} oraz α_{zz} obserwuje się nieznaczne przeszacowanie wartości nie przekraczające jednak 5% (CCSD(T)). Wyznaczona metodami chemii kwantowej uwzględniającymi korelację elektronową wartość średnia polaryzowalności dipolowej różni się od wartości eksperymentalnej o około 2%. Warty podkreślenia jest fakt, iż wyniki obliczeń tensora α uzyskane w bazach Z3Pol oraz Pol są w bardzo dobrej zgodności z rezultatami obliczeń w bazie funkcyjnej aug-cc-pVTZ, co potwierdza zasadność stosowania tych kompaktowych baz funkcyjnych do obliczeń własności elektrycznych cząsteczek organicznych. Tabela 6.25 zawiera rezultaty obliczeń składowych oraz wartości średniej pierwszej hiperpolaryzowalności cząsteczki pirołu metodami SCF, CCSD oraz CCSD(T) w bazach funkcyjnych: Z3Pol, Pol oraz aug-cc-pVTZ, wraz z danymi literaturowymi uzyskanymi na drodze obliczeń teoretycznych. W literaturze nie znaleziono żadnych danych odnośnie eksperymentalnego wyznaczania tej wielkości.

Znacznie istotniejsze jest uwzględnienie korelacji elektronowej podczas obliczeń własności elektrycznych wyższych rzędów, np. hiperpolaryzowalności. Uwzględnienie korelacji elektronowej na poziomie metody CCSD(T) powoduje zmniejszenie wartości składowej β_{zzz} obliczonej metodą SCF w bazie funkcyjnej Pol o 30%, składowej β_{xxz} o 5% a składowej β_{yyz} o 40%, co w efekcie prowadzi do zmiany wartości średniej pierwszej hiperpolaryzowalności o 69%. Obserwuje się bardzo silną zależność uzyskanych rezultatów od wyboru bazy funkcyjnej. Wyniki składowej β_{zzz} uzyskane z zastosowaniem bazy funkcyjnej Z3Pol odbiegają od rezultatów uzyskanych w pozostałych dwóch bazach funkcyjnych, dla których uzyskane wartości są zbliżone. Baza funkcyjna 6-31G** zastosowana przez Hinchliffa i Soscúna [137] w połączeniu z metodą SCF wygenerowała wartości składowych polaryzowalności dipolowej znacznie różniące się

pozostałych rezultatów obliczeń, a nawet różniące się znakiem.

Tabela 6.25: Pierwsza hiperpolarizowaność cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$
SCF/Z3Pol	-39.61	-23.56	34.15	-17.41
/Pol	-35.48	-33.82	32.68	-21.97
/aug-cc-pVTZ	-34.40	-32.41	37.16	-17.79
CCSD/Z3Pol	-56.20	-29.39	21.17	-38.65
/Pol	-42.07	-34.90	19.73	-34.34
/aug-cc-pVTZ	-38.91	-31.59	21.62	-29.33
CCSD(T)/Z3Pol	-59.02	-29.37	22.01	-39.83
/Pol	-45.94	-35.39	19.67	-37.00
SCF/6-31G** ^a	-1.6	1.7	11.1	6.7
SCF/6-31+G(d,p) ^a	-47.9	-42.3	37.4	-31.7
SCF/6-31+G(3d,3p) ^a	-47.9	-37.1	37.9	-28.3
SCF/Pol ^b	-37.5	-36.9	28.6	-27.5
PBE0/Pol ^b	-34.1	-28.9	30.8	-19.3
B3LYP/Pol ^b	-35.9	-29.7	34.7	-18.5
MP2/Pol ^b	-38.8	-40.1	20.9	-34.7
CCSD/Pol ^b	-47.2	-37.7	14.1	-42.5
CCSD(T)/Pol ^b	-50.0	-39.4	15.9	-44.0

^a [137],

^b [143].

Równie istotny efekt jak uwzględnienie korelacji jest związany z geometrią cząsteczki dla której oblicza się własności. Porównując rezultaty uzyskane przez Alparone i współpracowników [143] metodą CCSD(T) w bazie Pol dla geometrii zoptymalizowanej metodą DFT z zastosowaniem funkcjonału B3LYP w bazie funkcyjnej Pol z przedstawionymi w niniejszej rozprawie, obliczonymi tą samą metodą, w tej samej bazie funkcyjnej, ale dla geometrii eksperymentalnej, można wykazać, iż różnice dla

kolejnych składowych wynoszą odpowiednio: składowa β_{zzz} - 8%, β_{xxz} - 10% oraz dla składowej β_{yyz} - 24%. Różnica dla wartości średniej pierwszej hiperpolaryzowalności wynikająca z różnic geometrii sięga 16%. Obliczenia metodą DFT z zastosowaniem funkcjonałów PBE0 oraz B3LYP wygenerowały rezultaty składowych pierwszej hiperpolaryzowalności odbiegające bardziej od wartości uzyskanych metodą CCSD(T) niż rezultaty obliczeń metodą Hartree-Focka. Podstawienie grupy metylenowej w cząsteczce 1,3-cyklopentadienu grupą $> NH$ powoduje istotne zmiany w wartościach składowych hiperpolaryzowalności. Największa różnica sięgająca 340% występuje dla składowej β_{xxz} , mniejsze dla pozostałych składowych, które wynoszą odpowiednio 4.4% dla składowej β_{zzz} i 52% dla składowej β_{yyz} (CCSD(T)/Pol).

Tabela 6.26: Druga hiperpolaryzowalność cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	11460	13050	5825	8098	4142	2534	11980
/Pol	17030	15260	6970	10160	5200	3070	15220
/aug-cc-pVTZ	16180	15410	6706	10360	5224	3036	15110
CCSD/Z3Pol	14240	17430	9237	10140	6282	4269	16460
/Pol	18160	18420	10200	10890	6835	4533	18260
/aug-cc-pVTZ	15540	17130	9135	9782	6027	4058	16310
CCSD(T)/Z3Pol	12670	15170	7560	9295	5293	3440	14290
/Pol	17790	17270	9533	10840	6598	4380	17640
SCF/Pol ^a	18081	17258	7445	10797	5338	3338	16345
PBE0/Pol ^a	19187	19616	10734	12102	6832	5107	19524
B3LYP/Pol ^a	21712	21866	11925	14131	7926	5837	22258
MP2/Pol ^a	20487	20145	10456	12502	7425	5167	20255
CCSD/Pol ^a	17425	18196	9467	10443	6271	4231	17395
CCSD(T)/Pol ^a	18720	19296	10288	11392	6848	4704	18838

^a [143].

Podobnie jak w obliczeniach pierwszej hiperpolaryzowalności, bardzo ważne jest

uwzględnienie korelacji elektronowej w wyznaczaniu wartości składowych oraz wartości średniej drugiej hiperpolaryzowalności, co obrazuje tabela 6.26 zawierająca wyniki obliczeń metodami SCF, CCSD oraz CCSD(T) w bazach funkcyjnych Z3Pol, Pol, aug-cc-pVTZ oraz dostępne w literaturze dane. Kompletne rezultaty obliczeń drugiej hiperpolaryzowalności zawiera tabela D.4. Największe zmiany wartości, wywołane uwzględnieniem korelacji elektronowej na poziomie metody CCSD(T), dotyczą składowej γ_{zzzz} i γ_{yyzz} , których wartości wzrosły odpowiednio o 37% i 43% (baza funkcyjna Pol). Dla pozostałych składowych obserwuje się wzrost wartości średnio o 13%. Wzrost wartości średniej drugiej hiperpolaryzowalności na skutek uwzględnienia korelacji elektronowej na poziomie metody CCSD(T) wynosi 16% (baza funkcyjna Pol). Zastosowanie w obliczeniach metody DFT z wykorzystaniem funkcjonału PBE0 pozwoliło na uzyskanie rezultatów zbliżonych do wartości obliczonych za pomocą metody CCSD(T). Natomiast funkcjonał B3LYP generuje wyniki składowych drugiej hiperpolaryzowalności znacząco wyższe od wartości uzyskanych w metodach sprzężonych klasterów dla danej bazy funkcyjnej. Uzyskane rezultaty tensora drugiej hiperpolaryzowalności wykazują silną zależność od doboru bazy funkcyjnej: dla metody SCF baza Z3Pol generuje rezultaty niższe od wartości uzyskanych dla bazy Pol oraz aug-cc-pVTZ odnośnie wszystkich składowych γ , co uwidacznia się porównując wartości średnie drugiej hiperpolaryzowalności. Wartość $\bar{\gamma}$ obliczona metodą SCF w bazie funkcyjnej Z3Pol jest o 22% niższa od wartości uzyskanej z zastosowaniem bazy Pol. Natomiast $\bar{\gamma}$ obliczona w bazie aug-cc-pVTZ metodą SCF pozostaje w dobrej zgodności z wynikiem uzyskanym w bazie Pol - różnica nie przekracza 1%. Analogiczne zależności obserwujemy dla pozostałych metod obliczeniowych z wyjątkiem metody CCSD, dla której wartość średnia tensora drugiej hiperpolaryzowalności uzyskana w bazie Z3Pol jest z jednej strony bardzo bliska wartości dla bazy aug-cc-pVTZ - różnica nie przekracza 1%, a z drugiej rezultaty te są niższe o blisko 11% w stosunku do wyniku uzyskanego w bazie Pol. Porównując uzyskane rezultaty drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczki pirolu z wynikami obliczeń przeprowadzonymi dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu, obserwuje się znaczący wzrost wartości składowych: γ_{xxxx} , γ_{xxyy} oraz γ_{xxzz} o odpowiednio 36%, 42% oraz 47%. Jedyną składową, dla której zaobserwowano spadek wartości o 17% jest γ_{zzzz} . Składowe (yyyy) oraz (yyzz) drugiej hiperpolaryzowalności praktycznie nie ulegają zmianie. Wpływ podstawienia

grupy $>CH_2$ w cząsteczce 1,3-cyklopentadienu grupą $>NH$ na drugą hiperpolaryzowalność sumuje się w wartości średniej, która wzrosła o 17%. Rozbieżności pomiędzy rezultatami prezentowanymi w niniejszej rozprawie a danymi literaturowymi wynikają z różnic w geometrii użytej w obliczeniach własności elektrycznych - sytuacja analogiczna do opisywanej dla tensora pierwszej hiperpolaryzowalności.

6.2.3 Własności elektryczne cząsteczki furanu

Wyniki kwantowo-chemicznych obliczeń momentu dipolowego, polaryzowalności dipolowej oraz pierwszej i drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczki furanu zebrano w dodatku D w tabelach D.5 oraz D.6. Natomiast w tabelach 6.27, 6.28, 6.41 oraz 6.30 przedstawiono rezultaty obliczeń własności elektrycznych cząsteczki furanu wykonanych metodami SCF, CCSD, CCSD(T), w bazach Z3Pol, Pol, aug-cc-pVTZ, wraz z wynikami dostępnymi w literaturze. Molekularne własności elektryczne cząsteczki furanu były przedmiotem badań zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych [137, 142, 144, 149–155]. W przypadku cząsteczki furanu obserwuje się zmianę zwrotu wektora momentu dipolowego względem cząsteczki 1,3-cyklopentadienu, co wynika z zastąpienia grupy metylenowej atomem tlenu. Wyniki obliczeń momentu dipolowego metodami uwzględniającymi korelację elektronową pozostają w bardzo dobrej zgodności z wynikami pomiarów eksperymentalnych. Uwzględnienie korelacji elektronowej na poziomie metody CCSD(T) powoduje obniżenie wartości wektora momentu dipolowego o 20% (baza funkcyjna Pol). Dodatkowo nieiteracyjne włączenie wzbudzeń trzykrotnych obniża wartość momentu dipolowego dla bazy Pol z 0.2655 jednostki atomowej momentu dipolowego do 0.2521 jednostki atomowej momentu dipolowego. Rezultaty uzyskane dla zastosowanych baz funkcyjnych są zbliżone w obrębie danej metody obliczeniowej, jednakże dane literaturowe wskazują jak istotnym elementem tego typu obliczeń jest dobór bazy funkcyjnej.

Podobnie jak dla momentu dipolowego, obliczone wartości składowych polaryzowalności dipolowej pozostają w bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi [158]. Składowa α_{xx} obliczona metodą CCSD(T) w bazie funkcyjnej Pol różni się od wartości eksperymentalnej o 0.3%, składowa α_{yy} o 3.6 % a składowa α_{zz} o 0.6%. Również obliczone wartości anizotropii polaryzowalności oraz wartość średnia tensora α

nie odbiegają od wartości eksperymentalnych [158].

Tabela 6.27: Moment dipolowy cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda	Z3Pol	Pol	aug-cc-pVTZ
SCF	0.3066	0.3136	0.3110
CCSD	0.2904	0.2655	0.2762
CCSD(T)	0.2777	0.2521	
Lit.	0.304 ^{a1}	0.314 ^{a2}	0.281 ^{a3}
	0.34 ^{b1}	0.27 ^{b2}	0.32 ^{b3}
	0.30 ^{c1}	0.41 ^{c2}	0.26 ^{c3}
	0.413 ^{d1}	0.297 ^{d2}	0.304 ^{e1}
	0.27928 ^{f1}	0.23504 ^{f2}	0.25367 ^{f3}
Eks.	0.260 ^g	0.28 ^h	0.26 ⁱ

^{a1} [137] - SCF/6-31G**, ^{a2} SCF/6-31+G(d,p),

^{a3} [137] - SCF/6-31+G(3d,3p), ^{a4} MP2/6-31+G(d,p),

^{b1} [142] - SCF/6-31G*, ^{b2} SCF/[5s3p2d/3s2p],

^{b3} [142] - MP2/6-31G*, ^{b4} MP2/[5s3p2d/3s2p],

^{c1} [151] - SCF/Pol, ^{c2} SCF/HUZ-SV(+sd+sp),

^{c3} [151] - B3LYP/Pol, ^{c4} B3LYP/HUZ-SV(+sd+sp),

^{d1} [152] - SCF/6-31G(d,p), ^{d2} MP2/6-31G(d,p),

^{e1} [153] - SCF/6-31G(d,p), ^{e2} MP2/6-31G(d,p),

^{f1} [154] - SCF/6-31G(3d)+pd, ^{f2} MP2/6-31G(3d)+pd,

^{f3} [154] - CCSD/6-31G(3d)+pd, ^{f4} CCSD(T)/6-31G(3d)+pd,

^g [149],

^h [144],

ⁱ [150].

Porównując uzyskane rezultaty z wynikami obliczeń dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu, można zauważyć zmniejszenie wartości wszystkich trzech składowych polaryzowalności dipolowej odpowiednio o (CCSD(T)/Pol): α_{xx} - 17%, α_{yy} - 8% oraz dla składowej α_{zz} o 19%. Analogiczna zmiana dla anizotropii polaryzowalności wynosi 7%, a dla $\bar{\alpha}$ - 14%.

Rezultaty obliczeń polaryzowalności dipolowej cząsteczki furanu uzyskane meto-

Tabela 6.28: Polaryzowalność dipolowa cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	33.652	55.512	51.582	20.184	46.915
/Pol	34.611	55.537	52.228	19.483	47.459
/aug-cc-pVTZ	34.720	55.563	52.315	19.424	47.533
CCSD/Z3Pol	35.072	57.498	53.482	20.712	48.684
/Pol	34.906	57.364	53.660	20.854	48.643
/aug-cc-pVTZ	34.574	56.903	53.228	20.737	48.235
CCSD(T)/Z3Pol	34.787	57.161	52.759	20.530	48.236
/Pol	34.758	57.077	53.002	20.586	48.279
SCF/6-31+G(d,p) ^a	30.69	49.31	48.82	18.38	42.94
MP2/6-31+G(d,p) ^a	30.93	51.01	48.76	19.04	43.55
SCF/HUZ-SV(+sd+sp) ^b	32.81	54.32	50.90	20.02	46.01
B3LYP/HUZ-SV(+sd+sp) ^b	32.86	57.30	51.94	22.25	47.37
SCF/cc-pVTZ ^c	26.64	48.96	48.20	21.95	41.27
SCF/aug-cc-pVTZ ^c	34.03	53.51	50.80	18.28	46.11
SCF/aug-cc-pVDZ ^d	34.64	55.00	52.09	19.07	47.24
CCSD/aug-cc-pVDZ ^d	34.84	56.70	53.22	20.35	48.26
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ ^d	34.67	56.39	52.56	20.08	47.87
SCF/6-31G(3d)+pd ^e	34.282	53.493	50.648	17.958	46.141
CCSD/6-31G(3d)+pd ^e	34.124	54.101	50.923	18.593	46.383
CCSD(T)/6-31G(3d)+pd ^e	34.479	54.900	51.254	18.864	46.878
Eks.	36.24 ^f	59.99 ^f	50.14 ^f	20.67 ^f	48.79 ^f
	34.87 ^g	59.20 ^g	53.31 ^g	21.96 ^g	49.13 ^g
	38.99 ^h	55.12 ^h	53.31 ^h	15.22 ^h	49.14 ^h

^a [137],

^b [151],

^c [156],

^d [157],

^e [154],

^f [144],

^g [158],

^h [152].

dami DFT, MP2 oraz sprzężonych klasterów są bardzo zbliżone, co świadczy o tym, iż zastosowane metody obliczeniowe w połączeniu z bazami Z3Pol, Pol oraz aug-cc-pVTZ dobrze opisują tę własność cząsteczki furanu.

Dla wyższych własności elektrycznych cząsteczki furanu, takich jak pierwsza i druga hiperpolaryzowalność, brak jest w literaturze danych eksperymentalnych. Z tego względu ważne jest opracowanie schematu obliczeniowego pozwalającego na efektywne obliczenia tego typu własności cząsteczek organicznych. W przypadku pierwszej hiperpolaryzowalności obserwuje się większą zależność uzyskanego rezultatu od zastosowanej metody obliczeniowej i wyboru bazy funkcyjnej niż dla polaryzowalności dipolowej. Wartości składowej β_{zzz} uzyskane w metodzie SCF w zastosowanych bazach funkcyjnych są zbliżone, natomiast uwzględnienie korelacji elektronowej powoduje powstanie rozbieżności w wynikach pomiędzy zastosowanymi bazami. Największy wzrost wartości występuje dla bazy Z3Pol i metody CCSD(T), przy czym różnica w wynikach pomiędzy bazą Z3Pol oraz Pol wynosi 12%. Podobnego rzędu rozbieżności występują dla pozostałych dwóch składowych pierwszej hiperpolaryzowalności i wynoszą (CCSD(T)/Pol): β_{xxz} - 6% oraz β_{yyz} - 13%, natomiast wartość średnia pierwszej hiperpolaryzowalności obliczona w bazie Pol metodą CCSD(T) jest niższa od wartości uzyskanej dla bazy Z3Pol z zastosowaniem tej samej metody obliczeniowej o 4%. Wartości składowych oraz wartość średnia tensora pierwszej hiperpolaryzowalności obliczone metodą sprzężonych klasterów z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych, podwójnych oraz nieiteracyjnego wkładu od wzbudzeń potrójnych są mniejsze niż wartości uzyskane dla tej samej bazy funkcyjnej metodą Hartree-Focka. Efekt uwzględnienia korelacji elektronowej na poziomie metody CCSD(T) w bazie funkcyjnej Pol wynosi odpowiednio: β_{zzz} - 29%, β_{xxz} - 22%, β_{yyz} - 42% oraz dla wartości średniej pierwszej hiperpolaryzowalności 63%. Wyniki uzyskane w metodzie DFT z zastosowaniem funkcjonałów PBE0 oraz B3LYP są bardziej zbliżone do rezultatów obliczeń metodą SCF niż wyników uzyskanych metodą sprzężonych klasterów. Obydwa zastosowane funkcjonały dobrze odtworzyły wartość eksperymentalną momentu dipolowego oraz polaryzowalności dipolowej cząsteczki furanu, natomiast rezultaty uzyskane dla tensora pierwszej hiperpolaryzowalności odbiegają od wartości obliczonych metodą CCSD(T). Wartości składowych tensora pierwszej hiperpolaryzowalności jak również wartość średnia tej własności dla cząsteczki furanu mają war-

tości znacznie wyższe co do wartości bezwzględnej od odpowiadających im wielkości wyznaczonych dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu.

Tabela 6.29: Pierwsza hiperpolaryzowalność cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$
SCF/Z3Pol	-52.44	-24.65	29.45	-28.58
/Pol	-52.39	-29.74	28.31	-32.29
/aug-cc-pVTZ	-52.68	-28.64	34.20	-28.27
CCSD/Z3Pol	-77.97	-35.57	15.90	-58.58
/Pol	-69.02	-37.04	14.84	-54.73
/aug-cc-pVTZ	-65.56	-33.17	18.93	-47.88
CCSD(T)/Z3Pol	-75.76	-34.01	18.55	-54.73
/Pol	-67.70	-36.26	16.45	-52.51
SCF/6-31G** ^a	-34.0	2.6	14.8	-10.0
SCF/6-31+G(d,p) ^a	-48.3	-34.8	37.5	-27.4
SCF/6-31+G(3d,3p) ^a	-48.2	-30.0	38.4	-23.9
SCF/Pol ^b	-54.39	-30.91	25.74	-35.74
SCF/HUZ-SV(+sd+sp) ^b	-53.14	-21.40	30.81	-26.24
SCF/cc-pVTZ ^c	-44.15	-4.95	23.72	-15.23
SCF/aug-cc-pVTZ ^c	-49.53	-29.01	28.87	-29.80
SCF/6-31G(3d)+pd ^d	-48.637	-34.464	22.385	-36.430
CCSD/6-31G(3d)+pd ^d	-57.501	-40.691	10.584	-52.565
CCSD(T)/6-31G(3d)+pd ^d	-60.700	-43.000	11.035	-55.599

^a [137],

^b [151],

^c [156],

^d [154].

Podstawienie grupy $-CH_2$ atomem tlenu powoduje zmniejszenie wartości składowej (zzz) pierwszej hiperpolaryzowalności o 54%, składowej (xxz) o 351%, składowej (yyz)

o 27% natomiast wartości średniej o 124% (CCSD(T)/Pol).

Tabela 6.30: Druga hiperpolaryzowalność cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	8457	10030	3761	5224	2445	1911	8282
/Pol	12590	12030	4490	6779	3070	2196	10640
/aug-cc-pVTZ	11570	11070	4246	6483	3112	2208	10100
CCSD/Z3Pol	10090	13210	6585	6081	3497	3362	11150
/Pol	12990	14460	7118	6877	3841	3377	12550
/aug-cc-pVTZ	10840	12790	6213	5962	3420	3073	10950
CCSD(T)/Z3Pol	9790	12310	6066	6033	3326	3249	10790
/Pol	13090	13920	6986	7088	3901	3491	12590
SCF/6-31G(3d)+pd ^a	12550	14407	4956	7293	3576	2645	11788
MP2/6-31G(3d)+pd ^a	13880	16900	7130	8120	4540	3760	14150
CCSD/6-31G(3d)+pd ^a	12220	14920	6700	6910	3970	3310	12440
CCSD(T)/6-31G(3d)+pd ^a	13870	16940	7370	6890	4290	3630	13560

^a [154].

Analogicznie jak w przypadku pierwszej hiperpolaryzowalności, do obliczeń drugiej hiperpolaryzowalności konieczne jest stosowanie metod obliczeniowych uwzględniających korelacje elektronową. Uwzględnienie efektów korelacyjnych na poziomie metody CCSD(T) powoduje wzrost wartości wszystkich składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności a w konsekwencji również wartości średniej obliczonych metodą SCF. Odpowiednie zmiany dla bazy Pol wynoszą: γ_{xxxx} - 4%, γ_{yyyy} - 14%, γ_{zzzz} - 56%, γ_{xxyy} - 5%, γ_{xxzz} - 27%, γ_{yyzz} - 59% oraz dla wartości średniej 18%.

Zastosowanie do obliczeń drugiej polaryzowalności cząsteczki furanu funkcjonału PBE0 powoduje uzyskanie rezultatów średnio o 5% niższych od wartości obliczonych metodą CCSD(T). Natomiast wyniki obliczeń wartości składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności z zastosowaniem funkcjonału B3LYP są średnio o 14% większe niż odpowiadające im rezultaty uzyskane metodą sprzężonych klasterów CCSD(T).

Jest to znany efekt generowania zbyt dużych wartości elektrycznych własności wyższych rzędów przez funkcjonal B3LYP, który potwierdził się również w przypadku cząsteczki furanu. Wyniki obliczeń tensora drugiej hiperpolaryzowalności w bazie funkcyjnej Z3Pol skłaniają do stwierdzenia, iż baza ta pozwala tylko na oszacowanie wartości składowych tensora. Chcąc uzyskać wartości bardziej wiarygodne należy w obliczeniach użyć bazy zawierającej więcej funkcji polaryzacyjnych oraz dyfuzyjnych. Porównując rezultaty uzyskane dla cząsteczki furanu z wynikami obliczeń drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczki 1,3-cyklopentadienu można zauważyć zmniejszenie wartości wszystkich niezależnych składowych, przy czym największym zmianom ulegają wartości γ_{yyyy} o 19% oraz składowej (zzzz) o 62% (CCSD(T)/Pol). Wartość średnia tensora drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczki furanu jest niższa od wartości $\bar{\gamma}$ cząsteczki 1,3-cyklopentadienu o 20%.

Furanu i 1,3-cyklopentadienu są molekułami izoelektronowymi oraz o zbliżonej geometrii, jednakże furan jest molekułą znacznie bardziej polarną co skutkuje tym iż jest słabiej polaryzowalny. Efekt ten znajduje potwierdzenie w rezultatach obliczeń polaryzowalności dipolowej oraz wyższych własności, których wielkości są mniejsze niż odpowiednie własności dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu.

6.2.4 Własności elektryczne cząsteczki fosfolu

Własności elektryczne cząsteczki fosfolu zostały obliczone dla geometrii optymalnej obliczonej metodą DFT z zastosowaniem funkcjonu B3LYP w bazie funkcyjnej cc-pVTZ. Geometria optymalna cząsteczki fosfolu jest strukturą nieplanarną i własności obliczane dla tej geometrii będą oznaczane jako fosfol_{cs}. Wykonano także obliczenia własności elektrycznych dla planarnej struktury cząsteczki fosfolu, również uzyskaną na drodze optymalizacji metodą DFT z zastosowaniem funkcjonu B3LYP w bazie funkcyjnej cc-pVTZ.

W tabelach D.7, D.8, D.9 oraz D.10 zebrano wyniki obliczeń momentu dipolowego, polaryzowalności dipolowej oraz pierwszej i drugiej hiperpolaryzowalności, natomiast w tabelach 6.31, 6.32, 6.33, 6.34, 6.35, 6.36, 6.37, 6.42 przedstawiono rezultaty obliczeń metodami SCF, CCSD oraz CCSD(T) w bazach funkcyjnych Z3Pol, Pol oraz aug-cc-pVTZ, wraz z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych innych grup badawczych.

Dla cząsteczki fosfolu brak jest danych eksperymentalnych dotyczących badanych własności molekularnych.

Na skutek podstawienia grupy metylenowej grupą $> PH$ obserwuje się zmianę zwrotu wektora momentu dipolowego z -0.1581 jednostki atomowej momentu dipolowego dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu (wartość obliczona metodą CCSD(T) w bazie Pol) do 0.4832 jednostki atomowej momentu dipolowego (CCSD(T)/Pol) dla geometrii planarnej i 0.3338 jednostki atomowej momentu dipolowego dla geometrii nieplanarnej fosfolu. Uwzględnienie korelacji elektronowej na poziomie metody CCSD(T) powoduje zmniejszenie wartości momentu dipolowego o 6%, a dla struktury planarnej o 23% .

Tabela 6.31: Moment dipolowy cząsteczki fosfolu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda	Z3Pol	Pol	aug-cc-pVTZ
SCF	0.5123	0.5124	0.5106
CCSD	0.5100	0.4931	0.4908
CCSD(T)	0.5020	0.4832	
Lit.	0.548 ^{a1}	0.576 ^{a2}	0.477 ^{a3}
	0.518 ^{b1}	0.538 ^{b2}	

^{a1} [137] - SCF/6-31G**, ^{a2} SCF/6-31+G(d,p),

^{a3} [137] - SCF/6-31+G(3d,3p),

^{b1} [143] - SCF/Pol, ^{b2} MP2/Pol.

Dla metody SCF wszystkie zastosowane bazy funkcyjne generują zbliżone wartości momentu dipolowego dla obydwu struktur, jednakże w przypadku metod uwzględniających korelację elektronową wyniki uzyskane w bazie Z3Pol są zawyżone. Uzyskane rezultaty obliczeń metodą DFT z wykorzystaniem funkcjonałów PBE0 oraz B3LYP potwierdzają zasadność ich stosowania do wyznaczania wartości wektora momentu dipolowego o czym świadczy dobra zgodność uzyskanych rezultatów z wynikami obliczeń metodą sprzężonych klasterów CCSD(T). Wpływ geometrii na wartość momentu dipolowego jest bardzo istotny: dla geometrii nieplanarnej (minimum globalne) dla najbardziej zaawansowanej metody obliczeniowej, wartość momentu dipolowego jest

Tabela 6.32: Moment dipolowy cząsteczki fosfolu_{cs}. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda	Z3Pol	Pol	aug-cc-pVTZ
SCF	0.4384	0.4336	0.4372
CCSD	0.3922	0.3466	0.3593
CCSD(T)	0.3802	0.3338	
Lit.	0.437 ^{a1}	0.334 ^{a2}	0.311 ^{a3}
	0.352 ^{a5}	0.340 ^{a6}	0.328 ^{a4}

^{a1} [143] - SCF/Pol, ^{a2} PBE0/Pol,

^{a3} [143] - B3LYP/Pol, ^{a4} MP2/Pol,

^{a5} [143] - CCSD/Pol, ^{a6} CCSD(T)/Pol.

o 45% mniejsza niż dla geometrii planarnej (baza funkcyjna Pol). Uzyskane rezultaty obliczeń stanowią istotne uzupełnienie danych dotyczących zarówno struktury planarnej jak i nieplanarnej, szczególnie odnośnie obliczeń metodą sprzężonych klasterów oraz DFT.

Dla dwóch struktur cząsteczki fosfolu wykonano również obliczenia polaryzowalności dipolowej. W przypadku struktury planarnej należącej do punktowej grupa symetrii C_{2v} , obliczono trzy składowe tensora polaryzowalności, natomiast dla struktury nieplanarnej cztery niezależne składowe tensora α . W obydwu przypadkach wyznaczono także anizotropię oraz wartość średnią polaryzowalności dipolowej. Opisywane wielkości zebrano w tabelach 6.33 oraz 6.34. Wartości składowych oraz wartość średnia tensora polaryzowalności dla struktury planarnej mają większe wartości niż odpowiednie wielkości dla struktury nieplanarnej. W przypadku wartości średniej różnice te dla metody SCF oraz CCSD(T) w bazie funkcyjnej Pol wynoszą około 5%. Cząsteczka fosfolu jest bardziej polaryzowalna od 1,3-cyklopentadienu, co potwierdza większa o 25% wartość średnia tensora polaryzowalności dipolowej (CCSD(T)/Pol). Znacząco wzrosła również wartość anizotropii polaryzowalności w porównaniu do cząsteczek 1,3-cyklopentadienu, pirolu czy też furanu. Różnica pomiędzy wartościami $\Delta\alpha$, obliczonymi metodą CCSD(T) w bazie funkcyjnej Pol, dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu

i molekuly fosfolu (struktura nieplanarna) wynosi 38%. Dla cząsteczki fosfolu można zauważyć niewielki wpływ uwzględnienia korelacji elektronowej na wyznaczone wartości polaryzowalności dipolowej.

Tabela 6.33: Polaryzowalność dipolowa cząsteczki fosfolu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	51.540	73.417	88.388	32.098	71.115
/Pol	53.825	74.109	89.677	31.138	72.537
/aug-cc-pVTZ	53.853	73.981	89.901	31.289	72.578
CCSD/Z3Pol	54.396	77.379	93.263	33.846	75.013
/Pol	53.850	77.198	92.545	33.749	74.531
/aug-cc-pVTZ	53.135	76.522	92.153	34.012	73.937
CCSD(T)/Z3Pol	53.693	76.442	91.495	32.963	73.877
/Pol	53.459	76.359	90.910	32.701	73.576
SCF/6-31G** ^a	31.5	60.0	73.6	37.2	55.0
SCF/6-31+G(d,p) ^a	49.6	67.4	81.7	27.9	66.2
SCF/6-31+G(3d,3p) ^a	53.3	71.7	88.5	30.5	71.1
SCF/Pol ^b	54.24	75.32	90.99	31.94	73.51
MP2/Pol ^b	54.31	78.43	92.11	33.15	74.95

^a [137],

^b [143].

Równie niewiele danych jak w przypadku polaryzowalności dipolowej cząsteczki fosfolu, można znaleźć w literaturze odnośnie tensora pierwszej hiperpolaryzowalności. Porównanie obliczonych wartości tensora β z dostępnymi wynikami innych grup badawczych przedstawiono w tabelach 6.35 oraz 6.36. Dostępne dotychczas dane obliczeniowe ograniczały się tylko do metody SCF oraz stosunkowo niewielkich baz funkcyjnych dla struktury planarnej molekuly fosfolu. Skutkiem powyższego nieznanym był wpływ korelacji elektronowej na pierwszą polaryzowalność tej molekuly. Jak wynika z przeprowadzonych przez autora niniejszej rozprawy obliczeń uwzględnienie korelacji

elektronowej jest szczególnie ważne w przypadku składowych β_{zzz} oraz β_{yyz} , dla których zmiany wartości obliczonych metodą CCSD(T) w bazie Pol względem wielkości uzyskanych metodą Hartree-Focka w tej samej bazie funkcyjnej wynoszą odpowiednio: 34% oraz 52%. Wpływ uwzględnienia korelacji elektronowej na składową β_{xxz} jest mniejszy i nie przekracza 5%. Na skutek powyższych zmian wartość średnia tensora pierwszej hiperpolaryzowalności jest dla metody CCSD(T) większa o 25% od wartości uzyskanej metodą SCF w bazie funkcyjnej Pol.

Tabela 6.34: Polaryzowalność dipolowa cząsteczki fosfolu_cs. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	50.898	71.167	83.694	6.0722	30.533	68.586
/Pol	52.267	71.431	84.638	6.2154	30.177	69.445
/aug-cc-pVTZ	52.297	71.414	84.839	6.2991	30.354	69.517
CCSD/Z3Pol	53.528	73.976	86.549	6.8139	31.186	71.351
/Pol	53.169	73.821	86.388	6.6520	31.252	71.126
/aug-cc-pVTZ	52.693	73.332	86.141	6.7227	31.464	70.722
CCSD(T)/Z3Pol	52.986	73.419	85.529	6.7111	30.769	70.645
/Pol	52.840	73.342	85.410	6.5556	30.697	70.531
SCF/Pol ^a	51.69	72.65	86.92		30.69	70.42
PBE0/Pol ^a	51.55	75.74	89.27		33.10	72.19
B3LYP/Pol ^a	52.29	76.92	90.31		33.40	73.18
MP2/Pol ^a	52.79	75.48	88.05		30.95	72.11
CCSD/Pol ^a	51.56	73.29	86.77		30.78	70.54
CCSD(T)/Pol ^a	52.07	74.46	87.64		31.14	71.39

^a [143].

Aby można było w pełni scharakteryzować tensor pierwszej hiperpolaryzowalności dla struktury nieplanarnej fosfolu, konieczne było obliczenie sześciu niezależnych składowych. W przypadku struktury niepłaskiej największy wpływ korelacji elektronowej na wartość obserwujemy dla składowej β_{zzz} oraz β_{xxz} . Wartość składowej β_{zzz} zmie-

nia się znacząco z wartości -38.46 (SCF/Pol) do 7.627 (CCSD(T)/Pol), natomiast dla składowej β_{zzz} zmiana wynosi 40%. Różnica pomiędzy wartościami średnimi obliczonymi metodami SCF oraz CCSD(T) w bazie Pol, wynosi 20%. Różnice między wartościami składowych tensora β obliczonymi dla struktury planarnej oraz nieplanarnej są znaczne, co powoduje istotną, rzędu 320% zmianę wartości średniej tensora pierwszej hiperpolaryzowalności (CCSD(T)/Pol).

Tabela 6.35: Pierwsza hiperpolaryzowalność cząsteczki fosfolu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$
SCF/Z3Pol	-155.4	-121.7	20.62	-153.9
/Pol	-195.6	-147.7	13.92	-197.7
/aug-cc-pVTZ	-188.0	-141.9	19.59	-186.2
CCSD/Z3Pol	-137.6	-156.4	33.84	-156.1
/Pol	-145.4	-145.1	21.99	-161.1
/aug-cc-pVTZ	-139.2	-130.3	26.20	-146.0
CCSD(T)/Z3Pol	-116.3	-145.7	33.22	-137.2
/Pol	-129.0	-141.1	21.09	-149.4
SCF/6-31G** ^a	-23.6	-71.0	39.7	-32.9
SCF/6-31+G(d,p) ^a	-91.8	-170.6	52.9	-125.7
SCF/6-31+G(3d,3p) ^a	-134.2	-152.5	40.2	-147.9

^a [137].

Dobór bazy funkcyjnej do obliczeń wartości pierwszej hiperpolaryzowalności jest niezwykle istotny o czym świadczy porównanie przedstawionych w niniejszej rozprawie wyników z danymi literaturowymi dla struktury planarnej cząsteczki fosfolu. Również wyniki uzyskane w bazie funkcyjnej Z3Pol potwierdzają, iż do bardzo dokładnych obliczeń wartości tensora pierwszej hiperpolaryzowalności konieczne jest użycie baz funkcyjnych zawierających dodatkowe funkcje polaryzacyjne oraz dyfuzyjne. Dla molekuly fosfolu potwierdza się zależność występująca również dla cząsteczek pirolu i furanu, zgodnie z którą rezultaty obliczeń tensora β metodą DFT z zastosowa-

niem funkcjonału B3LYP różnią się znacznie od wyników obliczeń innymi metodami uwzględniającymi korelację elektronową.

Tabela 6.36: Pierwsza hiperpolaryzowaność cząsteczki fosfolu_{cs}. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{xxx}	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{xzz}	β_{yyx}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$
SCF/Z3Pol	-65.33	-30.12	-45.65	-21.93	-22.42	-9.480	82.90
/Pol	-59.05	-38.46	-46.13	-24.51	-26.08	-10.64	87.00
/aug-cc-pVTZ	-63.79	-36.89	-45.52	-25.65	-27.09	-14.13	90.37
CCSD/Z3Pol	-72.10	32.44	-51.10	-2.124	-27.43	-10.79	58.04
/Pol	-61.81	15.52	-48.80	-8.487	-28.69	-11.24	-62.13
/aug-cc-pVTZ	-60.30	16.15	-44.79	-5.922	-26.56	-11.81	57.64
CCSD(T)/Z3Pol	-71.74	-24.25	-51.28	-6.267	-25.64	-7.858	61.44
/Pol	-64.56	7.627	-51.16	-14.71	-28.22	-9.621	69.72
SCF/Pol ^a	-35.6	-56.9	-44.0	-34.1	-26.2	-11.2	88.4
PBE0/Pol ^a	-33.6	-28.0	-56.3	-37.2	-27.3	-14.7	83.6
B3LYP/Pol ^a	-35.9	-24.5	-57.7	-41.7	-29.9	-17.1	87.8
MP2/Pol ^a	-38.8	-3.6	-50.3	-35.5	-30.6	-18.0	76.3
CCSD/Pol ^a	-37.0	-13.0	-51.7	-35.2	-27.6	-11.7	75.4
CCSD(T)/Pol ^a	-37.7	-5.8	-51.9	-36.0	-28.5	-12.3	74.3

^a [143].

Porównując otrzymane wartości z wynikami obliczeń dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu, można stwierdzić, iż podstawienie grupy metylenowej grupą $>P-H$ powoduje znaczącą zmianę wartości składowych tensora polaryzowalności dipolowej, co prowadzi do zmiany wartości średniej polaryzowalności o 540% (struktura planarna) oraz o 400% dla struktury nieplanarnej.

Druga hiperpolaryzowalność cząsteczki fosfolu dla struktury planarnej nie była dotychczas przedmiotem badań, natomiast własności elektryczne dla struktury nieplanarnej były analizowane w pracy Alparone i współpracowników [143] dla geometrii

optymalizowanej metodą DFT z wykorzystaniem funkcjonu B3LYP w bazie funkcyjnej Pol. Wybrane rezultaty obliczeń wraz z porównaniem z danymi literaturowymi (dla struktury nieplanarnej) zostały zebrane w tabelach 6.37 oraz 6.38.

Tabela 6.37: Druga hiperpolaryzowalność cząsteczki fosfolu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	18790	11270	17460	7320	12850	3294	18890
/Pol	28080	14150	21910	10290	16820	4447	25450
/aug-cc-pVTZ	25260	12680	21380	8796	16230	3969	23460
CCSD/Z3Pol	24080	16020	23300	10230	17520	5120	25830
/Pol	30280	18290	25620	11990	18390	6066	29420
/aug-cc-pVTZ	24680	15900	23050	9895	15790	5136	25050
CCSD(T)/Z3Pol	22140	14390	21230	9437	16050	4458	23530
/Pol	28710	16490	23840	11220	17370	5270	27350

Większy wpływ korelacji elektronowej na wartości składowych γ_{xxxx} , γ_{yyyy} , γ_{zzzz} , γ_{xxzz} , γ_{yyzz} zaobserwowano dla struktury nieplanarnej. W przypadku składowej γ_{xxyy} sytuacja jest odwrotna. Największy efekt związany z uwzględnieniem korelacji elektronowej na poziomie metody CCSD(T) występuje dla składowej γ_{zzzz} struktury nieplanarnej i wynosi 45% (baza funkcyjna Pol). Między wartościami składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności dla obydwu struktur geometrycznych największe różnice występują dla składowych: γ_{xxxx} , γ_{xxyy} oraz γ_{xxzz} i wynoszą odpowiednio (CCSD(T)/Pol): 56%, 55% oraz 140%. Większe wartości tych trzech składowych tensora γ dla struktury planarnej są skutkiem sztucznego wygenerowania charakteru aromatycznego cząsteczki fosfolu poprzez wymuszenie symetrii C_{2v} . Pojawiające się wówczas elektrony π powodują silny wzrost wartości składowych drugiej hiperpolaryzowalności w kierunku prostopadłym do płaszczyzny molekuly. Analogicznie do sytuacji analizowanej dla pierwszej hiperpolaryzowalności cząsteczki fosfolu, również i dla tensora drugiej hiperpolaryzowalności baza Z3Pol nie pozwala na dostatecznie dobry opis tej własności szczególnie dla metody Hartree-Focka oraz metody DFT. W

przypadku metody sprzężonych klasterów oraz MBPT2 rozbieżności w uzyskanych wynikach ze względu na zastosowaną bazę funkcyjną są mniejsze.

Tabela 6.38: Druga hiperpolaryzowalność cząsteczki fosfolu_cs. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	13890	12170	15430	5161	5577	3450	13970
/Pol	17340	14670	17240	7016	6697	4091	16970
/aug-cc-pVTZ	16570	13970	17360	6670	6701	4073	16560
CCSD/Z3Pol	18310	18120	27290	6844	7568	6810	21230
/Pol	19820	19900	26930	8104	8090	6986	22600
/aug-cc-pVTZ	17380	17930	24930	7090	7426	6390	20410
CCSD(T)/Z3Pol	17140	16330	25110	6311	6968	6071	19460
/Pol	18380	17650	24890	7246	7203	5964	20350
SCF/Pol ^a	16890	16278	20096	7424	6568	4432	18022
PBE0/Pol ^a	19016	21034	29534	8762	8064	6944	23425
B3LYP/Pol ^a	21077	23302	32770	10010	8968	7658	26084
MP2/Pol ^a	20148	21893	29687	9412	8305	7430	24404
CCSD/Pol ^a	17500	18889	27135	7575	7270	6579	21274
CCSD(T)/Pol ^a	18672	20480	29616	8256	7760	7168	23027

^a [143].

Obliczone wartości składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności są większe niż odpowiadające im składowe tensora γ cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Większa liczba elektronów w cząsteczce fosfolu rekompensuje większą polarność tego związku. Wzrost wartości $\bar{\gamma}$ dla nieplanarnej struktury cząsteczki fosfolu względem wartości średniej tensora drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczki 1,3-cyklopentadienu wynosi 35%, a dla struktury płaskiej 82%.

6.2.5 Własności elektryczne cząsteczki tiofenu

Rezultaty kwantowo-chemicznych obliczeń własności elektrycznych cząsteczki tiofenu zostały przedstawione w tabelach D.11 oraz D.12 w dodatku D, natomiast porównanie wybranych wyników z dostępnymi w literaturze rezultatami obliczeń i badań eksperymentalnych zawierają tabele: 6.39, 6.40, 6.41 oraz 6.42.

Wektor momentu dipolowego cząsteczki tiofenu podobnie jak moment dipolowy cząsteczek furanu i fosfolu, ma przeciwny zwrot w stosunku do wektora momentu dipolowego cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Podstawienie grupy $>CH_2$ atomem siarki powoduje wzrost wartości momentu dipolowego z -0.1581 jednostki atomowej momentu dipolowego do wartości 0.1912 jednostki atomowej momentu dipolowego (wartości obliczone metodą CCSD(T) w bazie Pol). Dla cząsteczki tiofenu podobnie jak i w przypadku pozostałych przebadanych cząsteczek heterocyklicznych uwzględnienie korelacji elektronowej powoduje zmniejszenie wartości wektora momentu dipolowego dla bazy Pol na poziomie metody CCSD(T) o 33%, dla bazy Z3Pol o 23%, natomiast wartość momentu dipolowego obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej aug-cc-pVTZ jest niższa o 24% względem wartości obliczonej metodą SCF w tej samej bazie funkcyjnej. Dla wszystkich zastosowanych metod obliczeniowych baza funkcyjna Z3Pol generuje większe wartości niż pozostałe dwie bazy funkcyjne. Dane literaturowe również potwierdzają wpływ wyboru bazy funkcyjnej na uzyskany rezultat obliczeń momentu dipolowego cząsteczki tiofenu. Porównując uzyskane rezultaty z wynikami badań eksperymentalnych należy podkreślić dobrą zgodność z eksperymentem wyników uzyskanych metodami sprzężonych klasterów oraz DFT, czego przykładem może być wartość μ_z obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej aug-cc-pVTZ, która różni się od wartości eksperymentalnej [144] o 3%.

Wartości składowych tensora polaryzowalności dipolowej, anizotropii polaryzowalności oraz wartości średniej wraz z danymi teoretycznymi i eksperymentalnymi dostępnymi w literaturze zebrano w tabeli 6.40. Uzyskane rezultaty obliczeń składowych tensora α są znacząco większe, zwłaszcza dla składowych α_{yy} oraz α_{zz} , od odpowiadającym im składowym cząsteczki 1,3-cyklopentadienu co jest efektem zwiększenia w układzie molekularnym liczby elektronów. Wartość składowej (xx) tensora polaryzowalności dipolowej dla cząsteczki tiofenu, obliczona metodą CCSD(T) w bazie

funkcyjnej Pol, jest o 7% większa od odpowiadającej jej wartości dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu.

Tabela 6.39: Moment dipolowy cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda	Z3Pol	Pol	aug-cc-pVTZ
SCF	0.3110	0.2853	0.2856
CCSD	0.2483	0.2041	0.2173
CCSD(T)	0.2391	0.1912	
Lit.	0.354 ^{a1}	0.326 ^{a2}	0.330 ^{a3}
	0.31 ^{b1}	0.44 ^{b2}	0.21 ^{b3}
	0.357 ^{c1}	0.178 ^{c2}	0.354 ^{d1}
	0.47007 ^{e1}	0.32566 ^{e2}	0.37717 ^{e3}
Eks.	0.212 ^f	0.22 ^g	0.36190 ^{e4}

^{a1} [137] - SCF/6-31G**, ^{a2} SCF/6-31+G(d,p),

^{a3} [137] - SCF/6-31+G(3d,3p), ^{a4} MP2/6-31+G(d,p),

^{b1} [151] - SCF/Pol, ^{b2} SCF/HUZ-SV(+sd+sp),

^{b3} [151] - B3LYP/Pol, ^{b4} B3LYP/HUZ-SV(+sd+sp),

^{c1} [152] - SCF/6-31G(d,p), ^{c2} MP2/6-31G(d,p),

^{d1} [153] - SCF/6-31G(d,p), ^{d2} MP2/6-31G(d,p),

^{e1} [154] - SCF/6-31G+pdd, ^{e2} MP2/6-31G+pdd,

^{e3} [154] - CCSD/6-31G+pdd, ^{e4} CCSD(T)/6-31G+pdd,

^f [144],

^g [159].

Analogiczne różnice dla pozostałych składowych wynoszą: α_{yy} - 13% oraz α_{zz} - 17%. Powoduje to wzrost wartości średniej polaryzowalności dipolowej cząsteczki tiofenu o 13%. Podobnie jak w przypadku cząsteczki fosfolu, również dla cząsteczki tiofenu występuje znaczny wzrost wartości anizotropii polaryzowalności, który wynosi 32%. Włączenie do obliczeń efektów korelacyjnych nie powoduje znacznych zmian wartości składowych tensora polaryzowalności dipolowej molekuly tiofenu. Wartość $\bar{\alpha}$ obliczona metodą CCSD(T) w bazie Pol ma wartość większą o 2% od wartości uzyskanej metodą Hartree-Focka w tej samej bazie funkcyjnej. Wszystkie z zastosowanych baz

Tabela 6.40: Polaryzowalność dipolowa cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	43.086	67.358	73.858	28.092	61.434
/Pol	44.172	67.960	75.368	28.231	62.500
/aug-cc-pVTZ	44.266	67.961	75.522	28.245	62.583
CCSD/Z3Pol	45.539	70.620	77.873	29.387	64.677
/Pol	44.878	70.665	77.745	29.961	64.429
/aug-cc-pVTZ	44.418	70.143	77.245	29.915	63.935
CCSD(T)/Z3Pol	45.001	69.933	76.521	28.797	63.818
/Pol	44.662	70.114	76.644	29.269	63.807
SCF/6-31+G(d,p) ^a	39.18	61.32	70.42	27.84	56.95
MP2/6-31+G(d,p) ^a	39.73	63.93	71.02	28.45	58.22
SCF/HUZ-SV(+sd+sp) ^b	41.91	66.95	72.04	27.93	60.30
B3LYP/HUZ-SV(+sd+sp) ^b	42.44	69.82	73.69	29.51	61.98
SCF/cc-pVTZ ^c	32.88	61.54	70.34	33.93	54.92
SCF/aug-cc-pVTZ ^c	43.74	66.26	74.56	27.62	61.52
SCF/6-31G+pdd ^d	43.601	66.920	75.173	28.361	61.898
CCSD/6-31G+pdd ^d	45.162	68.172	76.731	28.278	63.355
CCSD(T)/6-31G+pdd ^d	45.667	69.211	77.343	28.494	64.074
Eks.	45.21 ^e	68.42 ^e	68.49 ^e	23.25 ^e	60.71 ^e
	44.15 ^f	70.96 ^f	79.45 ^f	31.90 ^f	64.90 ^f
	51.91 ^g	67.01 ^g	76.60 ^g	21.56 ^g	65.17 ^g

^a [137],

^b [151],

^c [156],

^d [154],

^e [144],

^f [158],

^g [152].

funkcyjnych generują zbliżone rezultaty tensora polaryzowalności dipolowej.

Tabela 6.41: Pierwsza hiperpolaryzowaność cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$
SCF/Z3Pol	37.70	9.299	-6.244	24.45
/Pol	40.13	8.893	-3.334	27.41
/aug-cc-pVTZ	39.34	8.527	-2.218	27.39
CCSD/Z3Pol	-4.699	17.38	-15.53	-1.709
/Pol	-0.343	14.36	-8.182	3.501
/aug-cc-pVTZ	2.458	12.88	-7.821	4.510
CCSD(T)/Z3Pol	-7.276	14.64	-14.67	-4.384
/Pol	3.834	14.55	-7.168	6.730
SCF/6-31G** ^a	-18.0	10.3	-12.6	-12.2
SCF/6-31+G(d,p) ^a	21.9	9.4	-9.6	13.0
SCF/6-31+G(3d,3p) ^a	23.8	6.1	-5.1	14.9
SCF/Pol ^b	35.11	8.27	-6.31	22.24
SCF/HUZ-SV(+sd+sp) ^b	13.82	-0.11	0.77	8.69
SCF/cc-pVTZ ^c	-7.48	-7.69	-10.62	-15.47
SCF/aug-cc-pVTZ ^c	35.21	11.36	-4.16	25.45
SCF/6-31G+pdd ^d	31.519	10.018	-4.305	22.339
CCSD/6-31G+pdd ^d	-10.226	18.907	-11.853	-1.903
CCSD(T)/6-31G+pdd ^d	-13.390	16.953	-10.616	-4.232

^a [137],

^b [151],

^c [156],

^d [154].

Uzyskane w kwantowo-chemicznych obliczeniach rezultaty pozostają w bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi, np. rezultaty obliczone metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol różnią się od wartości eksperymentalnych [158] o: α_{xx} - 2%, α_{yy}

- 0.5%, α_{zz} - 2%, $\Delta\alpha$ - 6% oraz $\bar{\alpha}$ - 1%.

Tensor pierwszej hiperpolaryzowalności cząsteczki tiofenu był przedmiotem badań teoretycznych z zastosowaniem metody SCF [137, 151, 156] oraz metod uwzględniających korelacje elektronową jednakże w stosunkowo małych bazach funkcyjnych [154]. Prezentowane w niniejszej rozprawie rezultaty pokazują, że istotny wpływ na uzyskanie wiarygodnych rezultatów obliczeń składowych tensora pierwszej hiperpolaryzowalności ma korelacja elektronowa oraz dobór bazy funkcyjnej. Uwzględnienie korelacji elektronowej powoduje zmniejszenie wartości składowej β_{zzz} z 40.13 jednostek atomowych pierwszej hiperpolaryzowalności (SCF/Pol) do 3.834 jednostki atomowej pierwszej hiperpolaryzowalności. Analogiczne zmiany dla dwóch pozostałych składowych wynoszą: β_{xxz} - 64% oraz β_{yyz} - 115%, natomiast dla wartości średniej efekt ten powoduje zmianę wartości o 75%. Włączenie efektów korelacji elektronowej na poziomie metody DFT z wykorzystaniem funkcjonałów B3LYP oraz PBE0 spowodowało zmniejszenie wartości średniej odpowiednio o 7% oraz 32% (baza funkcyjna Pol). Wyniki obliczeń składowych tensora pierwszej hiperpolaryzowalności cząsteczki tiofenu silnie zależy od bazy funkcyjnej, o czym świadczą zarówno dane literaturowe jak i rezultaty obliczeń prezentowane w niniejszej pracy. Szczególnie duże zmiany wartości w zależności od zastosowanej w obliczeniach bazy funkcyjnej występują dla składowych β_{zzz} oraz β_{yyz} . Efekt podstawienia grupy metylenowej atomem siarki wywołuje również duże zmiany wartości składowych tensora β , co skutkuje wzrostem wartości średniej pierwszej hiperpolaryzowalności z -23.44 jednostki atomowej pierwszej hiperpolaryzowalności (CCSD(T)/Pol) dla cząsteczki 1,3-cyklopentadienu do 6.730 jednostki atomowej pierwszej hiperpolaryzowalności w przypadku molekuly tiofenu. Rezultaty obliczeń pierwszej hiperpolaryzowalności metodą CCSD(T) w bazie Pol stanowią na dzień dzisiejszy najlepsze oszacowanie wartości składowych oraz wartości średniej pierwszej hiperpolaryzowalności cząsteczki tiofenu.

Danych literaturowych dotyczących wartości składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczki tiofenu jest niewiele i ograniczają się tylko do danych obliczeniowych. Z tego względu wyniki przeprowadzonych obliczeń zebrane w tabelach D.12, 6.42, są cennym uzupełnieniem informacji o właściwościach elektrycznych molekuly tiofenu.

Podstawienie grupy $>CH_2$ w cząsteczce 1,3-cyklopentadienu atomem siarki po-

woduje wzrost wartości większości składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności z wyjątkiem składowej γ_{yyyy} której wartość maleje o 11% (CCSD(T)/Pol).

Tabela 6.42: Druga hiperpolaryzowaność cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	9092	9959	10360	4626	4727	2447	10600
/Pol	13460	12360	11920	6619	5937	2849	13710
/aug-cc-pVTZ	12150	11400	11400	6049	5772	2648	12780
CCSD/Z3Pol	11940	14190	16410	6243	6907	4590	15600
/Pol	15230	16100	17140	7659	7459	4809	17670
/aug-cc-pVTZ	12510	14200	15200	6410	6499	4197	15220
CCSD(T)/Z3Pol	11270	13090	15210	6013	6470	4231	14600
/Pol	15650	15910	17400	8096	7820	5113	18200
SCF/6-31G+pdd ^a	13079	14222	14219	6742	6522	3576	15040
MP2/6-31G+pdd ^a	16470	19050	20190	8920	8890	5870	20620
CCSD/6-31G+pdd ^a	15030	16730	19550	7620	8310	5350	18770
CCSD(T)/6-31G+pdd ^a	16210	18180	20650	8100	8720	5660	20000

^a [154].

Natomiast największy wzrost wartości występuje dla składowych (CCSD(T)/Pol): γ_{xxxx} o 20%, γ_{zzzz} o 51% oraz γ_{xxzz} o 74%. W wyniku znaczących zmian składowych $\bar{\gamma}$ wzrasta o 21%. Analogicznie jak dla cząsteczek furanu czy też fosfolu, niezwykle istotne jest zastosowanie w obliczeniach metod kwantowo-chemicznych uwzględniających korelację elektronową. Efekty korelacyjne na poziomie metody CCSD(T) powodują zwiększenie wartości składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności obliczonych dla bazy funkcyjnej Pol odpowiednio o: γ_{xxxx} - 16%, γ_{yyyy} - 29%, γ_{zzzz} - 46%, γ_{xxyy} - 18%, γ_{xxzz} - 32% oraz dla składowej γ_{yyzz} - 80%. Wartość średnia rośnie z 13710 jednostek atomowych drugiej hiperpolaryzowalności do wartości 18200 jednostek atomowych drugiej hiperpolaryzowalności (CCSD(T)/Pol). Rezultaty obliczeń składowych tensora γ metodą DFT z użyciem funkcjonału B3LYP mają wartości

większe niż wyznaczone metodą sprzężonych klasterów z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych, podwójnych oraz nieiteracyjnym włączeniem wzbudzeń trzykrotnych - funkcjonal B3LYP, zwłaszcza w połączeniu z bazą Pol przeszacowuje wartości składowych drugiej hiperpolaryzowalności.

Równie istotny jak uwzględnienie korelacji elektronowej, jest dobór bazy funkcyjnej w obliczeniach własności elektrycznych czwartego rzędu, takich jak druga hiperpolaryzowalność. Identycznie jak to miało miejsce dla wcześniej opisywanych molekuł heterocyklicznych, baza Z3Pol pozwala jedynie na oszacowanie wartości składowych tensora γ . Do ustalenia wartości dokładnych konieczne jest zastosowanie bazy funkcyjnej uzupełnionej o kolejne funkcje polaryzacyjne oraz dyfuzyjne.

6.3 Układy molekularne zawierające skoniugowany układ wiązań potrójnych

Własności elektryczne cząsteczek liniowych zawierających sprzężony układ wiązań potrójnych zostały wyznaczone dla geometrii optymalnych uzyskanych w obliczeniach metodą B3LYP w bazie funkcyjnej 6-31G. Dla każdej z molekuł zostały przeprowadzone obliczenia częstości, które potwierdziły że obliczona geometria stanowi globalne minimum energii. Optymalne wartości długości wiązań cząsteczek oligoynów, zawierających od 2 do 22 atomów węgla w łańcuchu oraz dla trzech grup terminalnych: ($\equiv C-H$), ($-C \equiv N$) oraz ($-C \equiv P$), zostały zebrane w tabelach E.1, E.2 oraz E.3 w dodatku E.

Dla cząsteczek oligoynów zostały obliczone następujące własności elektryczne: moment kwadrupolowy Θ , dwie niezależne składowe tensora polaryzowalności dipolowej α_{xx} oraz α_{zz} , anizotropia polaryzowalności $\Delta\alpha$, wartość średnia $\bar{\alpha}$, trzy składowe tensora drugiej hiperpolaryzowalności γ_{xxxx} , γ_{zzzz} , γ_{xxzz} oraz wartość średnią $\bar{\gamma}$. We wszystkich obliczeniach przeprowadzonych dla cząsteczek oligoynów zamrożono elektrony powłok wewnętrznych.

W tabelach 6.43 oraz 6.44 przedstawiono wyniki obliczeń pierwszego, różnego od zera momentu multipolowego dla badanych cząsteczek - momentu kwadrupolowego. Jego wartość jest niezależna od wyboru układu odniesienia i dostarcz podstawowych

informacji o rozkładzie ładunku elektrycznego w cząsteczce.

Tabela 6.43: Moment kwadrupolowy cząsteczek H_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych momentu kwadrupolowego.

	SCF		CCSD					
	Z3Pol	Pol	Z3Pol	Pol	Lit.		Eks.	
H_2C_2	5.311	5.423	4.669	4.759	5.46 ^a	4.8587 ^c	4.55 ^d	4.57 ^d
H_2C_4	10.45	10.68	9.148	9.348	10.41 ^a	9.6 ^b		
H_2C_6	16.33	16.74	14.20	14.56	16.06 ^a	15.0 ^b		
H_2C_8	22.96	23.62	19.86	20.42		21.1 ^b		
H_2C_{10}	30.27	31.21	26.06	26.84		27.7 ^b		
H_2C_{12}	38.19	39.43	32.72	33.76		34.6 ^b		

^a [160] - SCF/(H_2C_2 - [5s4p3d1f/3s2p1d]; H_2C_4 - [4s3p2d1f/3s2p1d]; H_2C_6 - [4s3p2d/3s2p1d]; H_2C_8 - [4s2p2d/3s2p1d]),

^b [161] - SCF/6-31G,

^c [162] - CCSD(T)/t-aug-cc-pVQZ,

^d [163] - eksperyment.

W przypadku każdego z trzech szeregów można zaobserwować wzrost wartości bezwzględnej momentu kwadrupolowego wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce. Dla molekuł z szeregu N_2C_{2n} znak momentu kwadrupolowego jest przeciwny niż dla szeregów H_2C_{2n} , P_2C_{2n} . Efekt ten jest spowodowany przesunięciem gęstości elektronowej w kierunku atomów azotu - bardziej elektroujemnych od atomów węgla. Uwzględnienie korelacji elektronowej powoduje zmniejszenie wartości bezwzględnej momentu kwadrupolowego, tym większe im dłuższy jest łańcuch węglowy. Wyjątek stanowi szereg N_2C_{2n} dla którego efekt korelacji elektronowej jest niewielki i nie przekracza 7%. Wpływ zwiększenia bazy funkcyjnej jest różny dla każdego z szeregów: P_2C_{2n} - wzrost wartości obliczanego momentu kwadrupolowego ze zwiększeniem bazy funkcyjnej, H_2C_{2n} - niewielki wzrost wartości, N_2C_{2n} - niewielki spadek wartości bezwzględnej. Dla cząsteczek oligoynów możliwe było porównanie uzyskanych wartości z danymi literaturowymi, zarówno teoretycznymi jak i eksperymentalnymi (etyn).

Tabela 6.44: Moment kwadrupolowy cząsteczek N_2C_{2n} oraz P_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych momentu kwadrupolowego.

	SCF		CCSD			SCF		CCSD	
	Z3Pol	Pol	Z3Pol	Pol		Z3Pol	Pol	Z3Pol	Pol
N_2C_2	-6.825	-6.787	-7.330	-6.896	P_2C_2	4.971	5.755	3.481	4.367
N_2C_4	-14.61	-14.42	-15.01	-14.16	P_2C_4	7.829	9.369	5.782	7.288
N_2C_6	-24.06	-23.64	-24.14	-22.80	P_2C_6	10.66	13.22	8.018	10.32
N_2C_8	-34.91	-34.23	-34.46	-32.61	P_2C_8	13.63	17.41	10.34	13.59
N_2C_{10}	-46.94	-45.98	-45.79	-43.40	P_2C_{10}	16.72	21.90	12.76	17.07
N_2C_{12}	-59.99	-58.73	-57.95	-55.04	P_2C_{12}	19.94	26.65	15.28	20.75

Wynika z niego, że użycie niewielkich baz polaryzacyjnych Pol oraz Z3Pol pozwoliło odtworzyć wartości teoretyczne uzyskanych z użyciem większych baz funkcyjnych. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że połączenie metody CCSD z bazami Pol i Z3Pol pozwala uzyskać rezultaty bardzo zbliżone do danych eksperymentalnych.

Zmiany polaryzowalności dipolowej związane z uwzględnieniem korelacji elektroновой i zwiększeniem bazy funkcyjnej są niewielkie. Porównując obliczone wartości z danymi literaturowymi można zauważyć, że ze wzrostem wielkości cząsteczki różnice wzrastają do około 30% dla H_2C_{12} . Rezultat ten potwierdza konieczność stosowania w obliczeniach własności elektrycznych układów zawierających sprzężony układ wiązań potrójnych odpowiednich baz funkcyjnych. W literaturze są dostępne wartości polaryzowalności dla cząsteczek N_2C_2 oraz P_2C_2 wyznaczone metodami chemii kwantowej[166, 167]. Wartości literaturowe α_{zz} dla molekuly N_2C_2 , obliczone metodą CCSD(T) w bazach Pol oraz HyPol dla geometrii eksperymentalnej, wynoszą odpowiednio: 53.49 oraz 53.43 jednostki atomowej polaryzowalności dipolowej. Wartości polaryzowalności dipolowej dla cząsteczki P_2C_2 wynoszą odpowiednio 158.2 oraz 158.7 jednostki atomowej polaryzowalności. Przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki obliczeń tensora polaryzowalności metodą CCSD pozostają w dobrej zgodności z dostępnymi danymi literaturowymi, a tym samym stanowią ich istotne uzupełnienie, szczególnie dla układów zawierających większą liczbę atomów węgla w łańcuchu.

Tabela 6.45: Składowa podłużna (α_{zz}) polaryzowalności dipolowej cząsteczek H_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych polaryzowalności dipolowej.

	SCF		CCSD					
	Z3Pol	Pol	Z3Pol	Pol	Lit.			
H_2C_2	31.91	31.90	30.87	31.03	31.42 ^a	31.43 ^c	27.505 ^d	
H_2C_4	85.57	85.75	81.28	82.49	82.65 ^a	75.016 ^b	86.53 ^c	70.999 ^d
H_2C_6	167.6	168.0	157.6	160.9	142.86 ^a	132.76 ^b	143.16 ^c	132.51 ^d
H_2C_8	276.9	277.8	258.2	265.3	221.33 ^a	209.00 ^b	217.89 ^c	207.72 ^d
H_2C_{10}	412.5	414.0	381.9	394.1	294.83 ^b	306.48 ^c	292.99 ^d	
H_2C_{12}	572.2	574.7	526.0	545.3	387.35 ^b	398.71 ^c	385.42 ^d	

^a [160] - SCF/(H_2C_2 - [5s4p3d1f/3s2p1d]; H_2C_4 - [4s3p2d1f/3s2p1d]; H_2C_6 - [4s3p2d/3s2p1d]; H_2C_8 - [4s2p2d/3s2p1d]),

^b [161] - SCF/6-31G,

^c [164] - SCF/(H_2C_2 - [6s5p4d2f/4s3p2d]; H_2C_4 - [6s5p4d/4s3p]; H_2C_6 - [5s4p3d/4s3p]; H_2C_8 - [5s4p/4s]; H_2C_{10} - [5s4p/4s]; H_2C_{12} - [4s3p/3s]),

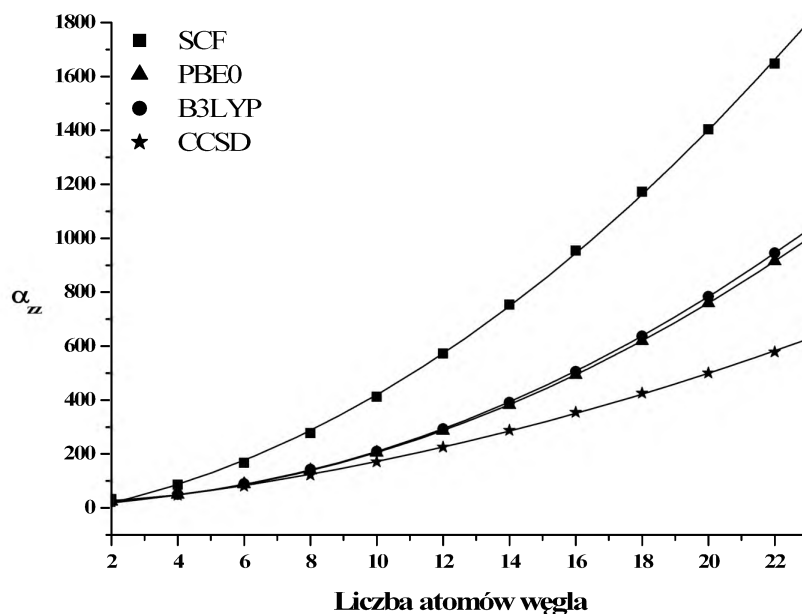
^d [165] - SCF/4-31G.

Tabela 6.46: Składowa podłużna (α_{zz}) polaryzowalności dipolowej cząsteczek N_2C_{2n} oraz P_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych polaryzowalności dipolowej.

	SCF		CCSD			SCF		CCSD	
	Z3Pol	Pol	Z3Pol	Pol		Z3Pol	Pol	Z3Pol	Pol
N_2C_2	54.62	55.78	52.81	54.37	P_2C_2	173.6	179.1	157.0	163.1
N_2C_4	120.2	122.0	114.4	118.0	P_2C_4	311.0	317.1	278.7	289.4
N_2C_6	213.8	216.2	201.1	208.0	P_2C_6	475.4	482.7	423.9	441.7
N_2C_8	334.4	337.6	311.7	323.5	P_2C_8	663.0	671.7	589.0	615.6
N_2C_{10}	480.7	484.8	444.5	462.6	P_2C_{10}	870.1	880.4	770.5	807.5
N_2C_{12}	650.2	655.7	597.1	623.1	P_2C_{12}	1094	1106	965.4	1014

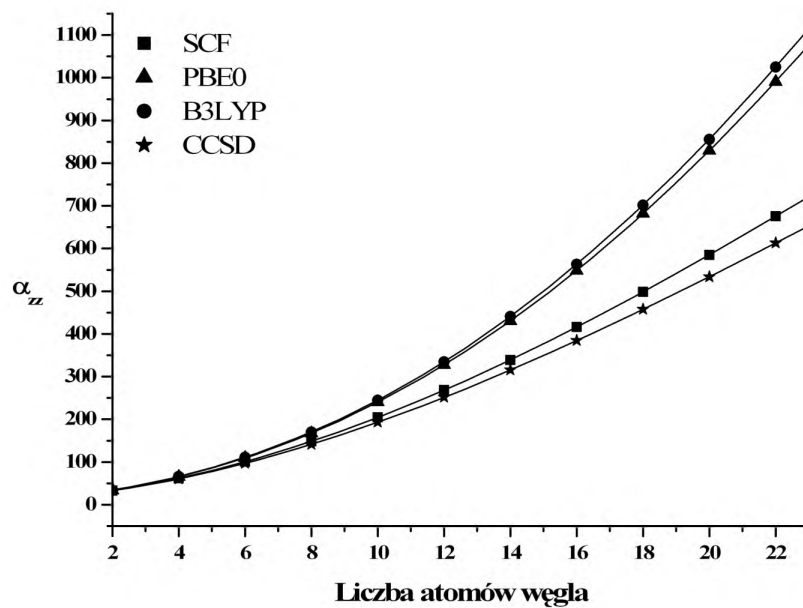
Wykresy 6.2, 6.3 oraz 6.4 przedstawiają zależność składowej podłużnej α_{zz} tensora polaryzowalności dipolowej od liczby atomów węgla w łańcuchu dla poszczególnych oligoynów. Natomiast wykres 6.5 przedstawia zależność składowej α_{zz} obliczonej metodą CCSD w bazie funkcyjnej Z3Pol dla trzech szeregów oligoynów różniących się grupami terminalnymi.

Rysunek 6.2: Zależność składowej podłużnej polaryzowalności dipolowej (α_{zz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu H_2C_{2n} . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.

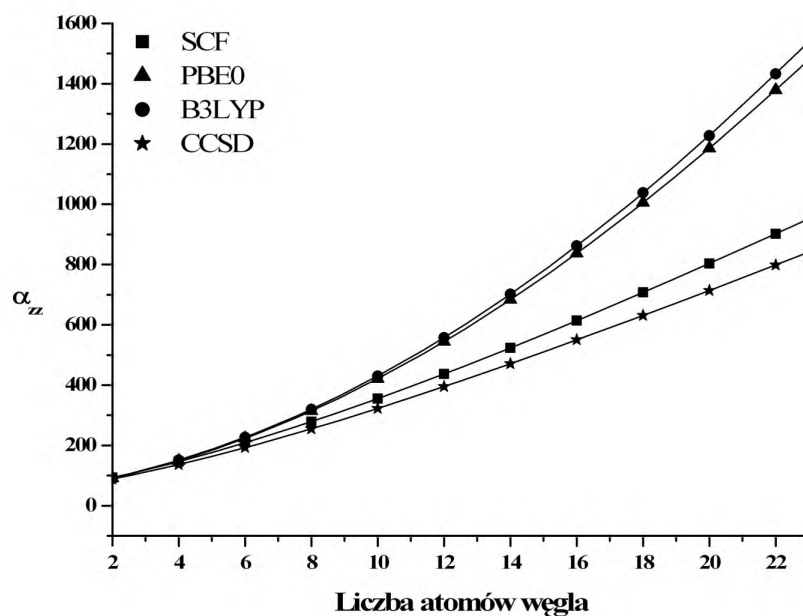


Analizując otrzymane rezultaty stwierdzono, iż dla żadnej z trzech badanych grup oligoynów nie uzyskano wysycenia wartości składowej α_{zz} tensora polaryzowalności dipolowej. Uwzględnienie korelacji elektronowej powoduje zmniejszenie wartości składowej podłużnej polaryzowalności, szczególnie widoczne w przypadku łańcucha H_2C_n . Również rezultaty obliczeń metodą DFT z zastosowaniem funkcjonałów B3LYP oraz PBE0, pomimo iż obydwa funkcjonały wygenerowały rezultaty zbliżone do siebie, przeszacowują wartości składowej α_{zz} , zwłaszcza dla dłuższych łańcuchów, przyjmując rezultaty obliczeń metodą CCSD jako wyniki referencyjne. Spośród trzech analizowanych szeregów oligoynów najszybszy wzrost wartości składowej podłużnej tensora polaryzowalności dipolowej obserwowany wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego występuje dla układu P_2C_{2n} .

Rysunek 6.3: Zależność składowej podłużnej polaryzowalności dipolowej (α_{zz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu N_2C_{2n} . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.

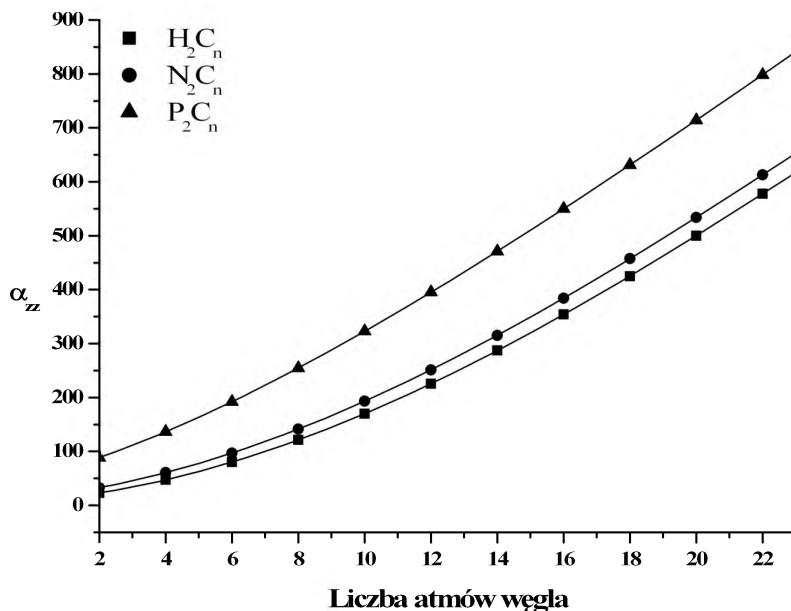


Rysunek 6.4: Zależność składowej podłużnej polaryzowalności dipolowej (α_{zz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu P_2C_{2n} . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.



Uwzględnienie korelacji elektronowej jest dużo ważniejsze przy obliczaniu składowej (zzzz) tensora drugiej hiperpolaryzowalności niż w przypadku składowej (zz) tensora polaryzowalności dipolowej. Dla cząsteczki H_2C_{12} wartość γ_{zzzz} wzrasta z 13230 jednostek atomowych drugiej hiperpolaryzowalności uzyskanej metodą SCF do 21990 jednostek atomowych drugiej hiperpolaryzowalności dla wariantu metody sprzężonych klasterów uwzględniającego wzbudzenia pojedyncze i podwójne. Efekt ten wzrasta dla szeregów N_2C_{2n} oraz P_2C_{2n} . Pojawiają się również większe niż w przypadku polaryzowalności, sięgające 50%, rozbieżności między wartościami obliczonymi w bazach funkcyjnych Pol oraz Z3Pol a danymi literaturowymi. Różnice te wskazują na konieczność zweryfikowania już istniejących w literaturze prób oszacowania wartości asymptotycznej składowych podłużnych polaryzowalności i hiperpolaryzowalności dla cząsteczek tworzących szereg H_2C_{2n} , jak i wyznaczenie tych wartości dla pozostałych szeregów.

Rysunek 6.5: Zależność składowej podłużnej polaryzowalności dipolowej (α_{zz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu dla szeregów: H_2C_{2n} , N_2C_{2n} oraz P_2C_{2n} . Rezultaty uzyskane metodą CCSD w bazy funkcyjnej Z3Pol.



Efekt zwiększenia bazy funkcyjnej z Z3Pol do bazy Pol jest niewielki, co uzasadniało użycie tylko bazy Z3Pol w obliczeniach własności molekularnych cząsteczek

zawierających dłuższe łańcuchy węglowe. Dane literaturowe dotyczące tensora γ cząsteczek z szeregów N_2C_{2n} oraz P_2C_{2n} są dostępne jedynie dla dwóch najprostszych molekuł N_2C_2 oraz P_2C_2 [166, 167]. Wyniki uzyskane najbardziej zaawansowaną metodą chemii kwantowej odnośnie wartości składowej podłużnej drugiej hiperpolaryzowalności (CCSD(T), geometria eksperymentalna) wynoszą: obliczone w bazie Pol - 9700, w bazie HyPol - 9000 jednostki atomowej drugiej hiperpolaryzowalności dla molekuły N_2C_2 oraz 94600 (Pol) i 93200 (HyPol) dla cząsteczki P_2C_2 . Rezultaty te są niższe o 10-20% od przedstawionych w niniejszej pracy (CCSD/Pol), co wynika głównie z różnic w geometrii (eksperyment-optimalizacja).

Tabela 6.47: Składowa podłużna (γ_{zzzz}) drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczek H_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych drugiej hiperpolaryzowalności, ($\gamma * 10^4$).

	SCF		CCSD		Lit.	
	Z3Pol	Pol	Z3Pol	Pol		
H_2C_2	0.304	0.321	0.430	0.420	0.322 ^a	0.310 ^c
H_2C_4	2.25	2.16	3.32	3.05	2.01 ^a	0.620 ^b 2.15 ^c
H_2C_6	8.56	8.33	13.7	13.0	6.34 ^a	3.67 ^b 6.28 ^c
H_2C_8	25.3	25.0	42.1	40.8	15.2 ^a	12.3 ^b 17.6 ^c
H_2C_{10}	62.3	61.4	104	103	29.5 ^b	37.7 ^c
H_2C_{12}	132	131	220	219	56.6 ^b	63.1 ^c

^a [160] - SCF/(H_2C_2 - [5s4p3d1f/3s2p1d]; H_2C_4 - [4s3p2d1f/3s2p1d]; H_2C_6 - [4s3p2d/3s2p1d]; H_2C_8 - [4s2p2d/3s2p1d]),

^b [161] - SCF/6-31G,

^c [164] - SCF/(H_2C_2 - [6s5p4d2f/4s3p2d]; H_2C_4 - [6s5p4d/4s3p]; H_2C_6 - [5s4p3d/4s3p]; H_2C_8 - [5s4p/4s]; H_2C_{10} - [5s4p/4s]; H_2C_{12} - [4s3p/3s]),

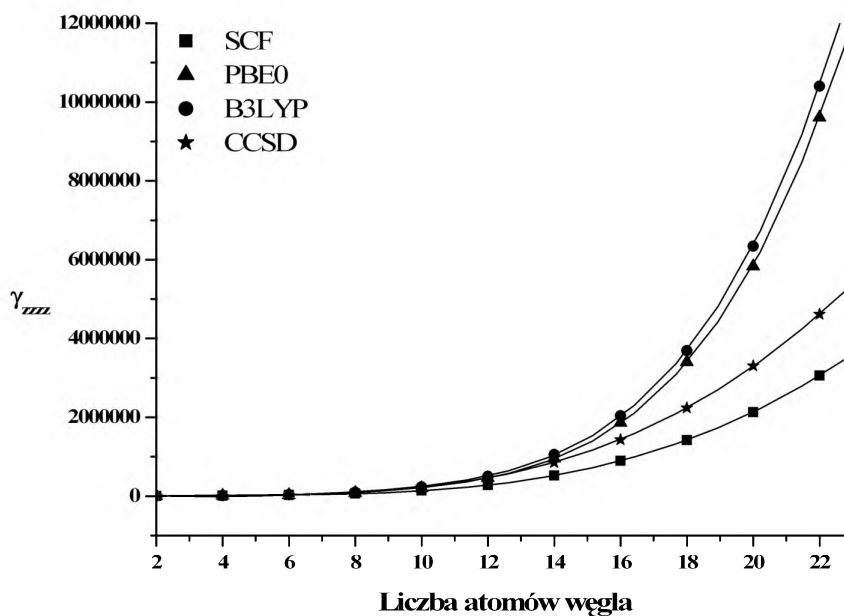
Zależności przedstawiające wzrost wartości składowej γ_{zzzz} od liczby atomów węgla w cząsteczce oligoynu przedstawiają wykresy: 6.6, 6.7 oraz 6.8, natomiast wykres 6.9 przedstawia zależność składowej γ_{zzzz} obliczonej metodą CCSD w bazie funkcyjnej

Tabela 6.48: Składowa podłużna (γ_{zzzz}) drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczek N_2C_{2n} oraz P_2C_{2n} ($n = 1-6$). Wyniki w jednostkach atomowych polaryzowalności dipolowej.

	SCF		CCSD			SCF		CCSD	
	Z3Pol	Pol	Z3Pol	Pol		Z3Pol	Pol	Z3Pol	Pol
N_2C_2	0.605	0.691	1.02	1.07	P_2C_2	6.85	6.76	12.6	11.3
N_2C_4	3.14	3.36	5.37	5.50	P_2C_4	27.0	27.3	50.3	47.7
N_2C_6	11.7	12.1	20.2	20.4	P_2C_6	81.0	82.4	145	142
N_2C_8	33.6	34.1	57.8	58.4	P_2C_8	191	193	326	325
N_2C_{10}	80.4	80.7	136	138	P_2C_{10}	377	379	620	627
N_2C_{12}	166	166	278	283	P_2C_{12}	656	658	1050	1070

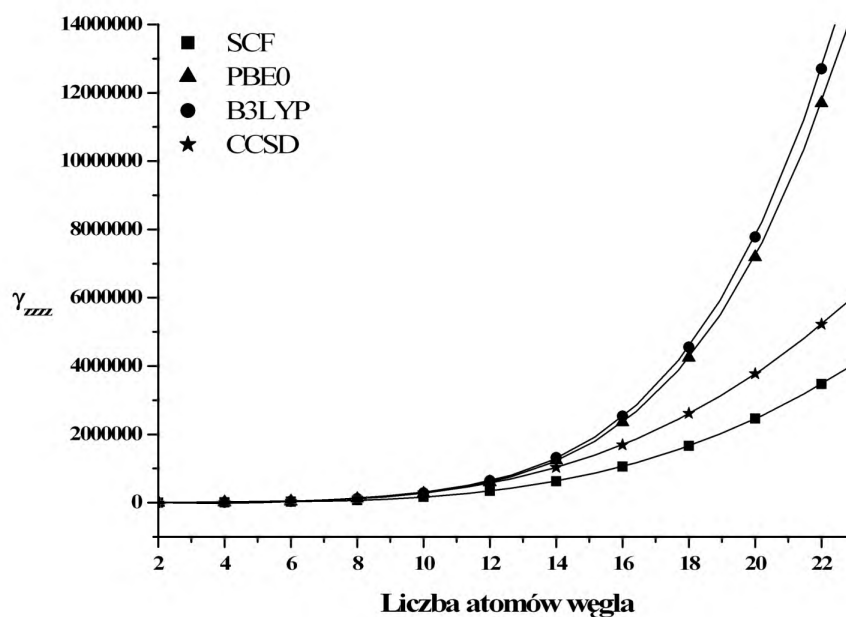
Z3Pol dla trzech łańcuchów oligoynów różniących się grupami terminalnymi.

Rysunek 6.6: Zależność składowej podłużnej drugiej hiperpolaryzowalności (γ_{zzzz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu H_2C_n . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.

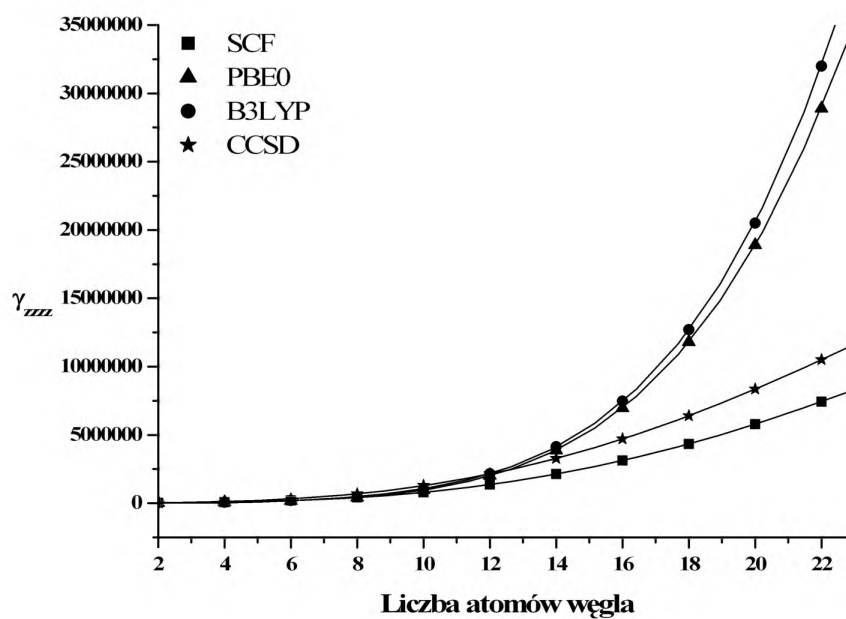


Spośród obliczonych własności elektrycznych badanych oligoynów, dla tensora dru-

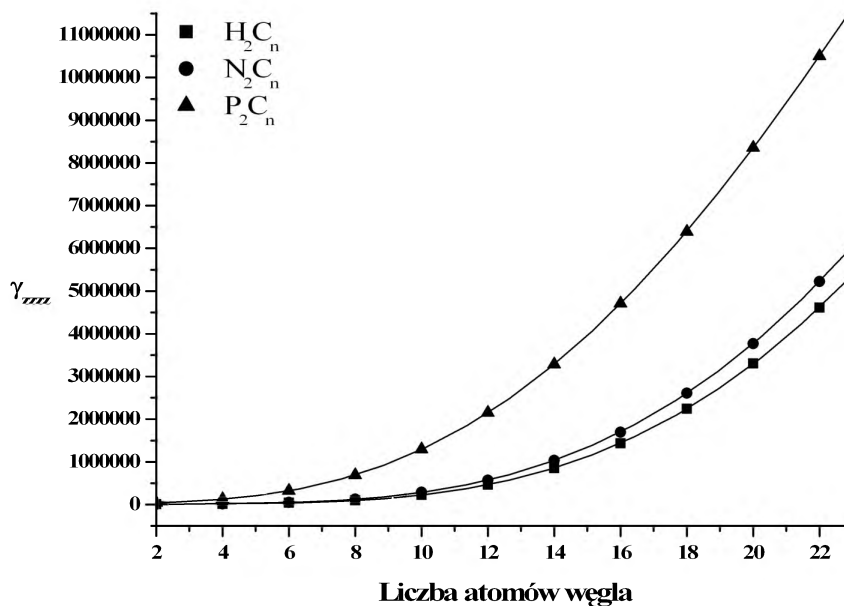
Rysunek 6.7: Zależność składowej podłużnej drugiej hiperpolaryzowalności (γ_{zzzz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu N_2C_n . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.



Rysunek 6.8: Zależność składowej podłużnej drugiej hiperpolaryzowalności (γ_{zzzz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu P_2C_n . Rezultaty obliczeń dla bazy funkcyjnej Z3Pol.



Rysunek 6.9: Zależność składowej podłużnej drugiej hiperpolaryzowalności (γ_{zzzz}) od liczby atomów węgla w łańcuchu dla szeregów: H_2C_n , N_2C_n oraz P_2C_n . Rezultaty uzyskane metodą CCSD w bazy funkcyjnej Z3Pol.



giej hiperpolaryzowalności najsilniej widoczny jest wpływ grup końcowych na wyznaczone wartości tej własności (rysunek 6.9). Analogicznie jak dla składowej α_{zz} tensora polaryzowalności dipolowej tak i dla tensora drugiej hiperpolaryzowalności najszybszy wzrost wartości występuje dla szeregu cząsteczek zawierających grupy $P \equiv C-$ jako grupy terminalne. Efekt ten nie występuje dla szeregu N_2C_{2n} , na skutek silnego charakteru akceptorowego grupy funkcyjnej $N \equiv C-$.

Cechą charakterystyczną badanych związków jest występowanie silnej anizotropii własności elektrycznych. Efekt ten jest zależny od liczby atomów węgla w cząsteczce. Zjawisko to jest szczególnie widoczne dla tensora drugiej hiperpolaryzowalności i w przypadku molekuly P_2C_{12} wartość składowej podłużnej γ_{zzzz} jest blisko 400 razy większa od wartości składowej poprzecznej γ_{xxxx} .

6.4 Etylen oraz jego acetylenowe i nitrylowe pochodne

Wykonano również obliczenia dla etylenu oraz jego pochodnych powstałych, poprzez zastąpienie atomów wodoru jedną z dwóch izoelektronowych grup funkcyjnych: $-C \equiv C - H$ oraz $-C \equiv N$, co pozwoliło na ustalenie wpływu substytucji a także umiejscowienia grup acetylenowej oraz nitrylowej na własności elektryczne. Pochodne etylenu takie jak tetraacetyloetylen oraz tetracyjanoetylen ze względu na własności akceptorowo-donorowe tworzą związki kompleksowe z metalami, o interesujących własnościach fotochemicznych [168]. Są również ważnymi substratami w wielu typach reakcji, wykorzystywanych w klasycznej syntezie organicznej jak i technologii materiałów [169, 170].

Obliczenia własności molekularnych zostały poprzedzone optymalizacją geometrii dla każdej z cząsteczek metodą DFT z zastosowaniem funkcjonału B3LYP w bazie funkcyjnej cc-pVTZ. Uzyskane rezultaty przedstawiono w dodatku G do niniejszej rozprawy w tabelach od G.1 do G.18. Dla każdej z molekuł przeprowadzone obliczenia częstości potwierdziły, że obliczona geometria stanowi globalne minimum energii.

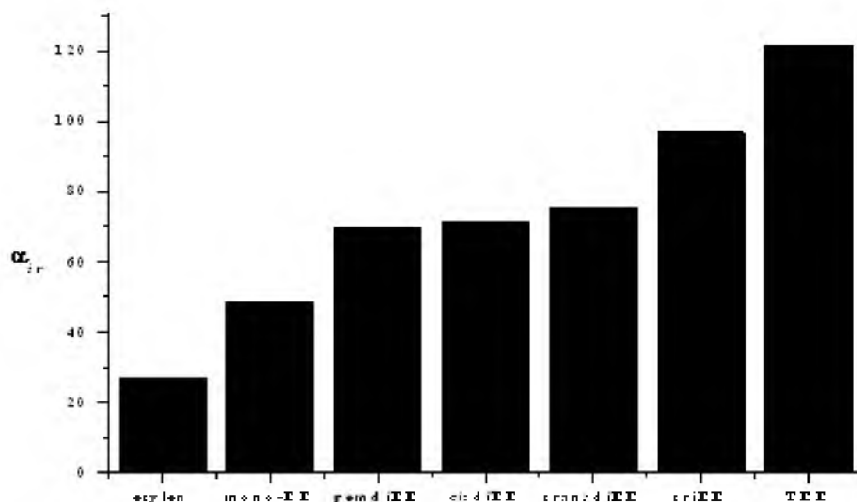
Rezultaty obliczeń własności elektrycznych dla cząsteczek: etylenu, acetyloetylenu, gem-diacetyloetylenu, cis-diacetyloetylenu, trans-diacetyloetylenu, triacetyloetylenu, tetraacetyloetylenu (TEE), cyjanoetylenu, gem-dicyjanoetylenu, cis-dicyjanoetylenu, trans-dicyjanoetylenu, tricyjanoetylenu, tetracyjanoetylenu (TCNE), acetylotricyjanoetylenu, gem-diacetylodicyjanoetylenu (gem-DCDAE), cis-diacetylodicyjanoetylenu (cis-DCDAE), trans-diacetylodicyjanoetylenu (trans-DCDAE) oraz triacetylocyjanoetylenu zebrano w dodatku H w tabelach od H.1 do H.30. Obliczenia zostały wykonane metodą SCF, a efekty korelacji elektronowej zostały uwzględnione na poziomie metody DFT z wykorzystaniem dwóch funkcjonałów: B3LYP oraz PBE0. Zastosowano również metodę sprzężonych klasterów z pełnym włączeniem wzbudzeń pojedynczych oraz podwójnych. Podczas obliczeń cząsteczki zostały ustawione tak, aby oś z pokrywała się z wiązaniem podwójnym węgiel-węgiel.

Zmiany wartości średnich tensorów polaryzowalności dipolowej oraz drugiej hiperpolaryzowalności dla trzech szeregów molekuł: etylen-TEE, etylen-TCNE oraz TCNE-TEE, obliczone metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol, zostały przedstawione

na wykresach 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14 oraz 6.15.

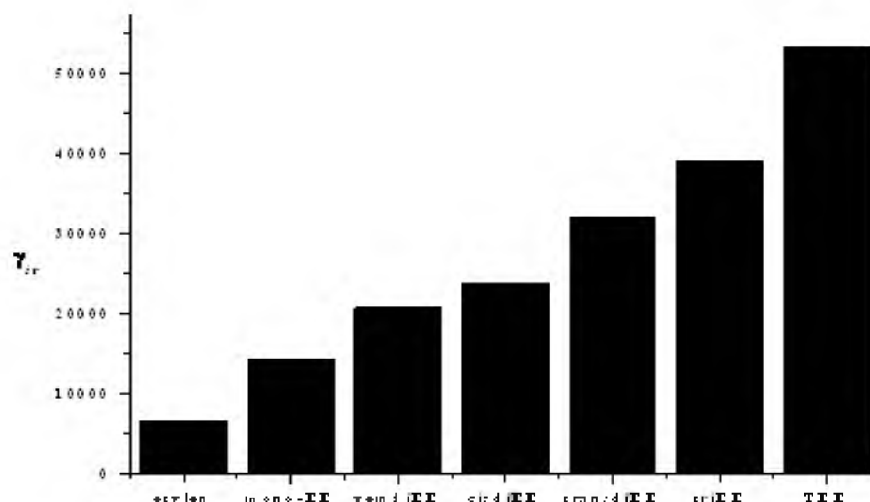
Substytucja atomu wodoru grupą acetylenową powoduje wzrost wartości średniej tensora polaryzowalności dipolowej o 80% (CCSD/Pol), natomiast w przypadku tensora drugiej hiperpolaryzowalności wartość średnia wzrasta aż o 117%. Podstawienie atomu wodoru grupą nitrylową skutkuje nieco niższymi wzrostami analogicznych wielkości odpowiednio o: 52% oraz 21% (CCSD/Pol). Substytucja drugiej grupy acetylenowej do cząsteczki acetyloetylenu powoduje kolejny wzrost wartości tensorów $\bar{\alpha}$ oraz $\bar{\gamma}$. W przypadku wartości średniej tensora polaryzowalności dipolowej nie jest istotne wzajemne usytuowanie obydwu grup acetylenowych. Rezultaty obliczeń $\bar{\alpha}$ dla cząsteczek gem-diacetyloetylenu, cis-diacetyloetylenu oraz trans-diacetyloetylenu są zbliżone (wykres 6.10). Podobna zależność nie występuje dla tensora $\bar{\gamma}$, dla którego uzyskane wartości wzrastają w szeregu: gem-diacetyloetylenu - 20730, cis-diacetyloetylenu - 23890 oraz dla cząsteczki trans-diacetyloetylenu - 31970 jednostki atomowej drugiej hiperpolaryzowalności (CCSD/Pol).

Rysunek 6.10: Wartość średnia polaryzowalności dipolowej ($\bar{\alpha}$) cząsteczek z szeregu etylen-TEE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol.

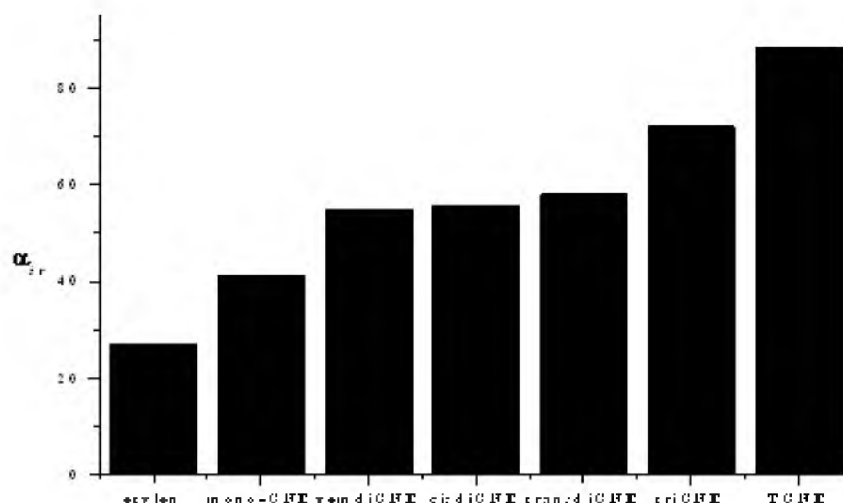


Analogiczne zależności występują dla tensorów $\bar{\alpha}$ oraz $\bar{\gamma}$ w szeregu etylen-TCNE (wykresy 6.12 oraz 6.13). Podstawienie kolejnego atomu wodoru grupą $-C \equiv C-H$ powoduje wzrost wartości średniej tensora polaryzowalności dipolowej o 30% oraz wartości średniej drugiej hiperpolaryzowalności o 23%.

Rysunek 6.11: Wartość średnia drugiej hiperpolaryzowalności ($\overline{\gamma}$) cząsteczek z szeregu etylen-TEE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol.



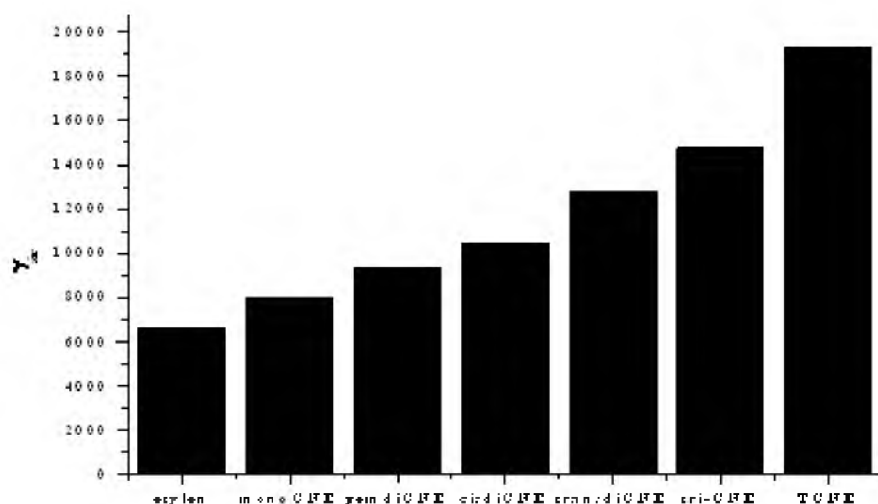
Rysunek 6.12: Wartość średnia polaryzowalności dipolowej (α_r) cząsteczek z szeregu etylen-TCNE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol.



Dołączenie trzeciej grupy nitrylowej do cząsteczki trans-dicyjanoetyleny również powoduje wzrost wartości średnich tensorów α oraz γ odpowiednio o 25% oraz 15%. (CCSD/Pol). Substytucja czwartej grupy acetylenowej do cząsteczki triacetyloetyleny skutkuje wzrostem obliczonej metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol wartości średniej polaryzowalności dipolowej do 121.47 jednostek atomowych polaryzowalności dipolowej. Wzrasta również wartość $\bar{\gamma}$ osiągając dla cząsteczki TEE wartość 53370 jednostek atomowych drugiej hiperpolaryzowalności (CCSD/Pol).

Podobne zależności obserwuje się podczas podstawienia czwartego atomu wodoru w cząsteczce tricyjanoetyleny grupą $-C \equiv N$. Efekt ten jest jednak słabszy niż w przypadku grupy acetylenowej. Wartości średnie tensora polaryzowalności dipolowej oraz tensora drugiej hiperpolaryzowalności wynoszą: 88.304 jednostki atomowej polaryzowalności dipolowej oraz 19310 jednostki atomowej drugiej hiperpolaryzowalności (CCSD/Pol). Warty podkreślenia jest fakt, że $\bar{\alpha}$ cząsteczki TEE jest o 38% większa niż dla cząsteczki TCNE. Jeszcze większa różnica występuje dla wartości średniej tensora γ i wynosi 176% (CCSD/Pol).

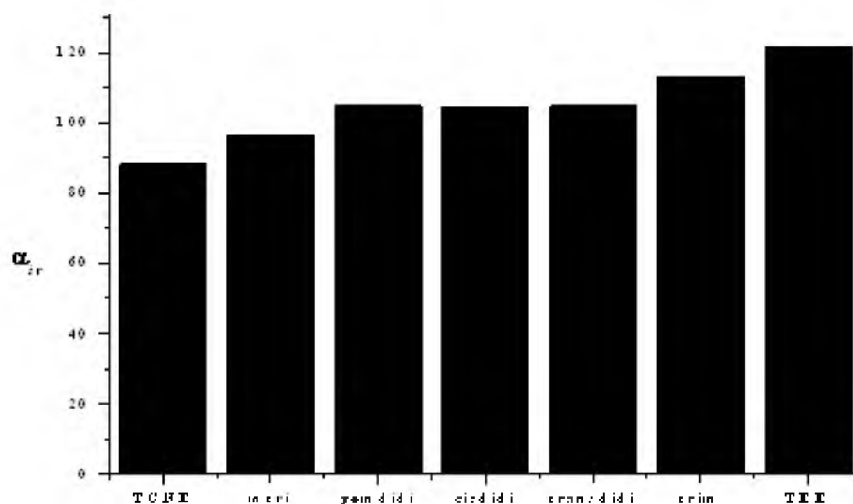
Rysunek 6.13: Wartość średnia drugiej hiperpolaryzowalności (γ_r) cząsteczek z szeregu etylen-TCNE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol.



Zastąpienie kolejnych grup $-C \equiv N$ w cząsteczce TCNE grupami acetylenowymi powoduje wzrost wartości średnich tensorów α oraz γ . Dla cząsteczek diacetylodicyjanoetyleny nie obserwuje się wpływu położenia grup nitrylowych i acetylenowych na

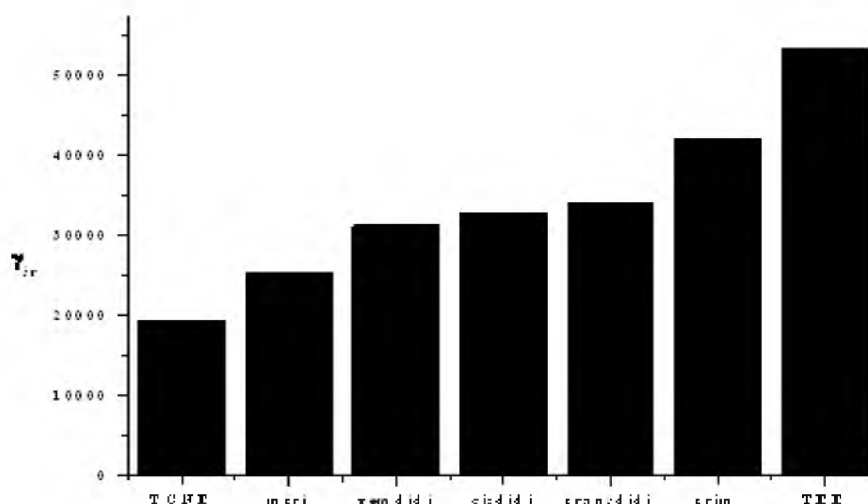
wartości średnie tensorów polaryzowalności dipolowej oraz drugiej hiperpolaryzowalności.

Rysunek 6.14: Wartość średnia polaryzowalności dipolowej (α_r) cząsteczek z szeregu TCNE-TEE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol.



a

Rysunek 6.15: Wartość średnia drugiej hiperpolaryzowalności (γ_r) cząsteczek z szeregu TCNE-TEE, obliczona metodą CCSD w bazie funkcyjnej Pol.



Przeprowadzone obliczenia wskazują, że wartość średnia polaryzowalności dipolowej nie różnicuje izomerów gem, cis oraz trans, zarówno acetylenowych jak i nitry-

lowych pochodnych etylenu, natomiast rolę tę może pełnić wartość średnia drugiej hiperpolaryzowalności. Dla diacetylo pochodnych etylenu $\bar{\gamma}$ obliczona metodą CCSD w bazie Pol, przyjmuje wartości: gem-diacetyloetylen - 20730, cis-diacetyloetylen - 23890, trans-diacetyloetylen - 31970 jednostek atomowych drugiej hiperpolaryzowalności. Analogiczne wartości dla pochodnych nitrylowych wynoszą: gem-dicyjanoetylen - 9314, cis-diacetyloetylen - 10410, trans-diacetyloetylen - 12790 jednostek atomowych drugiej hiperpolaryzowalności.

Podobnie jak dla cząsteczek heterocyklicznych oraz układów łańcuchowych, również w obliczeniach własności elektrycznych acetylenowych oraz nitrylowych pochodnych etylenu konieczne jest zastosowanie metod korelacyjnych, co jest szczególnie widoczne dla składowej (zzzz) tensora drugiej hiperpolaryzowalności.

Rozdział 7

Podsumowanie

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono szereg zagadnień związanych z wyznaczaniem własności molekularnych układów chemicznych poczynając od analizy własności stanów wzbudzonych molekuł, przez analizę wpływu sprzężenia elektronowego na własności molekularne, aż do zmian własności elektrycznych wywołanych substitucją szeregu grup funkcyjnych do układów alifatycznych oraz cyklicznych.

W trakcie przeprowadzonych badań opracowano efektywny schemat obliczeń własności elektrycznych cząsteczek w stanach wzbudzonych w oparciu o metodę skończonego zaburzenia, co pozwoliło na wyznaczenie momentu dipolowego oraz polaryzowalności dipolowej singletowych stanów wzbudzonych cząsteczek fluorowodoru oraz ozonu. Dla obydwu molekuł obliczono również wertykalną i adiabatyczną energię przejścia elektronowego oraz częstości harmoniczne zarówno dla stanów podstawowych jak i wzbudzonych (trzy stany singletowe oraz trzy stany trypletowe). Aby możliwe było obliczenie adiabatycznej energii wzbudzenia, wykonano optymalizację geometrii stanu podstawowego i stanów wzbudzonych cząsteczek fluorowodoru oraz ozonu. Obliczenia dla stanu podstawowego wykonano metodą sprzężonych klastarów w wariantach CCSD oraz CCSDT, natomiast obliczenia geometrii i własności molekularnych stanów wzbudzonych wykonano metodą równań ruchu w dwóch wariantach EOM-CCSD, EOM-CCSDT oraz wieloreferencyjnym sformulowaniem metody sprzężonych klastarów w ujęciu przestrzeni Focka (FS), w dwóch wariantach IH-FSMRCCSD oraz IH-FSMRCCSDT. W badaniach zastosowano rozszerzone bazy Dunninga aug-cc-pVTZ, d-aug-cc-pVTZ, t-aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, aug-cc-pV5Z oraz bazy Pol i HyPol. Uzyskane wyniki obliczeń dla cząsteczek HF oraz O₃ wykazują

dobrą zgodność z wartościami eksperymentalnymi.

Wykonano również obliczenia momentu dipolowego oraz tensorów: polaryzowalności dipolowej, pierwszej hiperpolaryzowalności oraz drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczek 1,3-cyklopentadienu, pirolu, furanu, fosfolu oraz tiofenu. Obliczenia wykonano metodą SCF a efekty korelacji elektronowej uwzględniono stosując metody DFT, MP2 oraz dwa warianty metody sprzężonych klasterów: CCSD oraz CCSD(T). Zastosowano w obliczeniach bazy funkcyjne przeznaczone do obliczeń własności elektrycznych: Z3Pol, Pol oraz aug-cc-pVTZ. Substytucja grupy metylenowej grupą $>NH$, $>PH$ bądź też atomem tlenu lub siarki powoduje znaczące zmiany momentu dipolowego oraz własności elektrycznych wyższych rzędów. Wyniki obliczeń potwierdzają zasadność stosowania metody DFT, z funkcjonalami B3LYP i PBE0 do obliczania wartości momentu dipolowego oraz polaryzowalności dipolowej związków heterocyklicznych. Uzyskane rezultaty wskazują na konieczność stosowania metod uwzględniających korelację elektronową zwłaszcza do poprawnego wyznaczania wartości składowych tensorów pierwszej i drugiej hiperpolaryzowalności. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że metoda CCSD, dla której opracowano analityczny schemat obliczeń własności elektrycznych w połączeniu z bazą funkcyjną Pol, stanowi efektywne narzędzie wyznaczania własności elektrycznych cyklicznych cząsteczek organicznych.

Wyznaczenie własności elektrycznych dla cząsteczek oligoynów jest trudne ze względu na zależności liniowe funkcji bazy, które powodują wolną zbieżnością prowadzonych obliczeń. Z tego względu dotychczas w obliczeniach wykorzystywano bazy funkcyjne niedostatecznie dobrze opisujące długie układy łańcuchowe, w wyniku czego uzyskiwano zaniżone wartości własności elektrycznych. Przeprowadzone badania wykazały konieczność stosowania metod uwzględniających korelację elektronową, a w przypadku metody DFT dużą ostrożność w doborze funkcjonałów. Uzyskane wyniki pokazują silny wpływ grupy terminalnej na wyznaczane własności elektryczne, co jest istotną informacją, z punktu widzenia chemii materiałów w pracach nad efektywniejszymi materiałami organicznymi możliwymi do zastosowania w optyce nieliniowej.

Ostatnia grupa obliczeń została wykonana dla etylenu oraz jego pochodnych powstających przez zastąpienie atomów wodoru jedną z dwóch izoelektronowych grup funkcyjnych: $-C \equiv C-H$ lub $-C \equiv N$, co pozwoliło na ustalenie wpływu sub-

stytucji a także położenia grup acetylenowej oraz nitrylowej w cząsteczce na własności elektryczne. Podstawienie atomów wodoru grupą acetylenową mającą właściwości elektronodonorowe, powoduje szybszy wzrost wartości polaryzowalności oraz drugiej hiperpolaryzowalności niż substytucja atomów wodoru grupą nitrylową. Największą wartość średnią tensora polaryzowalności dipolowej oraz tensora drugiej hiperpolaryzowalności posiada cząsteczka tetraacetyloetyleny (TEE) o właściwościach elektronodonorowych. Natomiast cząsteczka TCNE, mająca taką samą liczbę elektronów jak molekula TEE, ma znacząco niższe wartości tensora polaryzowalności dipolowej oraz tensora drugiej hiperpolaryzowalności na skutek obecności w strukturze czterech grup nitrylowych, co skutkuje własnościami elektronoakceptorowymi tej cząsteczki. Analogicznie, jak dla cząsteczek heterocyklicznych oraz układów łańcuchowych, w obliczeniach własności elektrycznych acetylowych oraz nitrylowych pochodnych etylenu konieczne jest zastosowanie metod korelacyjnych, co szczególnie uwidacznia się dla składowej (zzzz) tensora drugiej hiperpolaryzowalności.

Podsumowując należy stwierdzić, że obliczenia własności elektrycznych cząsteczek zawierających skoniugowany układ wiązań chemicznych wymagają zastosowania metody uwzględniającej korelacje elektronową oraz bazy funkcyjnej zawierającej funkcje polaryzacyjne oraz dyfuzyjne. Często aktualnie stosowana metoda DFT pozwala na satysfakcjonujące wyznaczanie wartości momentu dipolowego oraz składowych tensora polaryzowalności dipolowo-dipolowej, natomiast do dokładnego wyznaczania wyższych własności elektrycznych cząsteczek organicznych zawierających wiązania podwójne oraz potrójne dobrym rozwiązaniem jest metoda sprzężonych klastrów uwzględniająca wzbudzenia pojedyncze oraz podwójne.

Do najważniejszych osiągnięć niniejszej rozprawy należy zaliczyć:

1. Odtworzenie, z wysoką dokładnością, równowagowych długości wiązań w stanie podstawowym cząsteczek fluorowodoru i ozonu (HF - 0.0004 Å, O_3 - 0.0008 Å).
2. Dokładne obliczenie częstości harmonicznego stanu podstawowego molekuł HF i O_3 . Różnice pomiędzy rezultatami obliczeń i danymi eksperymentalnymi nie przekraczają 2 cm^{-1} .
3. Wyznaczenie geometrii optymalnej stanów wzbudzonych fluorowodoru oraz ozonu.

Uzyskane wyniki obliczeń są w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi np. dla stanu $B^1\Sigma^+$ cząsteczki HF różnica pomiędzy obliczoną odległością międzyatomową a wartością eksperymentalną wynosi o 0.009 Å. Po raz pierwszy obliczono geometrię optymalną stanu $^3\Sigma^+$ fluorowodoru.

4. Obliczenie częstości harmoniczných stanów wzbudzonych cząsteczek HF oraz O_3 . Uzyskane rezultaty pozostają w dobrej zgodności z wynikami badań eksperymentalnych, np. odtworzona została eksperymentalna wartość częstości harmonicznej ω_3 dla stanu 3B_2 ozonu.
5. Wyznaczenie z wysoką dokładnością wertykalnej i adiabatycznej energii przejścia elektronowego do stanów wzbudzonych dla cząsteczek fluorowodoru i ozonu, np. dla stanu $B^1\Sigma^+$ cząsteczki HF, obliczona adiabatyczna energia wzbudzenia elektronowego jest tylko o 0.14 eV większa od wartości eksperymentalnej, natomiast wyznaczona wartość wertykalnej energii wzbudzenia dla stanu 1B_1 różni się od wartości eksperymentalnej o 0.07 eV.
6. Wykonanie pierwszych obliczeń własności elektrycznych dla stanów wzbudzonych fluorowodoru oraz ozonu¹.
7. Zastosowanie nowo opracowanej w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Śląskiego metody IH-FSMRCCSDT do obliczeń własności molekularnych cząsteczek w stanach wzbudzonych. Metoda ta stanowi state-of-the-art w obliczeniach kwantowo-chemicznych.
8. Obliczenie własności elektrycznych cząsteczek: 1,3-cyklopentadienu oraz jego pochodnych: pirolu, furanu, fosfolu i tiofenu z zastosowaniem wariantu CCSD(T) metody sprzężonych klasterów, stanowiących aktualnie najbardziej zaawansowane oszacowanie tych wielkości. Wykonanie pierwszych obliczeń składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności dla struktury planarnej cząsteczki fosfolu.

¹[171] - dla cząsteczki fluorowodoru obliczono moment dipolowy dla czterech stanów wzbudzonych metodami FCI oraz ADC w bazie funkcyjnej 3-21G; [126] - dla cząsteczki ozonu obliczono moment dipolowy oraz składową (zz) polaryzowalności dipolowej dla dwóch stanów wzbudzonych metodą FSMRCCSD w bazie funkcyjnej DZP+sp

9. Obliczenie momentu kwadrupolowego, składowych tensora polaryzowalności dipolowej oraz składowych tensora drugiej hiperpolaryzowalności dla cząsteczek oligoynów, zawierających do 22 atomów węgla, z zastosowaniem metody sprzężonych klasterów uwzględniającej wzbudzenia pojedyncze oraz podwójne. Wykazanie istotnego wpływu grup terminalnych w łańcuchu oligoynu na własności elektryczne np. wartość składowej γ_{zzzz} cząsteczki H_2C_{22} wynosi $2.28 \cdot 10^7$ jednostki atomowej drugiej hiperpolaryzowalności, natomiast dla cząsteczki P_2C_{22} ta sama składowa ma wartość ponad dwukrotnie większą: $5.22 \cdot 10^7$ jednostki atomowej drugiej hiperpolaryzowalności.
10. Obliczenie geometrii optymalnych oraz własności elektrycznych acetylenowych i nitrylowych pochodnych etylenu metodami SCF, DFT oraz CCSD. Uzyskane rezultaty są pierwszymi danymi odnośnie badanych wielkości dla tej grupy związków.

Przedstawione w niniejszej rozprawie rezultaty obliczeń stanowią szerokie uzupełnienie wiedzy na temat własności molekularnych, a zwłaszcza własności elektrycznych cząsteczek w stanach wzbudzonych oraz w układach skoniugowanych. Znaczna część z prezentowanych w niniejszej rozprawie wyników obliczeń stanowi pierwsze w literaturze oszacowanie badanych wielkości.

Obliczenia przedstawione w niniejszej rozprawie zostały wykonane za pomocą pakietów obliczeniowych: lokalna wersja programu ACES II [172], Dalton-2.0 [173], Gamess [174] oraz Gaussian 03 [175].

Bibliografia

- [1] P. TÖRÖK and F.-J. KAO, *Optical Imaging and Microscopy: Techniques and Advanced Systems*, Springer, 2007.
- [2] R. W. BOYD, *Nonlinear Optics*, Academic Press, 2003.
- [3] J. SHINAR, Z. V. VARDENY, and Z. H. KAFABI, *Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials*, M. Dekker, 2000.
- [4] M. G. KUZYK and C. W. DIRK, *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, M. Dekker, 1998.
- [5] A. J. THAKKAR, Intermolecular interactions, in *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, edited by J. H. MOORE and N. D. SPENCER, Taylor & Francis, 2001.
- [6] H. HAKEN and H. C. WOLF, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, PWN, 1998.
- [7] A. J. STONE, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, 1997.
- [8] R. MIERZECKI, *Oddziaływania międzymolekularne*, PWN, 1974.
- [9] C. C. J. ROOTHAN, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [10] L. PIELA, *Idee chemii kwantowej*, PWN, 2003.
- [11] A. SZABO and N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, 1989.

- [12] T. HELGAKER, P. JØRGENSEN, and J. OLSEN, *Molecular Electronic Structure Theory*, Wiley, 2000.
- [13] D. B. COOK, *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Dover, 2005.
- [14] C. MØLLER and M. S. PLESSET, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [15] H. P. KELLY, *Phys. Rev.* **131**, 684 (1963).
- [16] J. M. SCHULMAN and D. N. KAUFMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 477 (1970).
- [17] U. KALDOR, *Phys. Rev. A* **7**, 427 (1973).
- [18] R. J. BARTLETT and G. D. PURVIS, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 561 (1978).
- [19] J. ČÍŽEK, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- [20] R. J. BARTLETT and M. MUSIAŁ, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 291 (2007).
- [21] G. D. PURVIS and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).
- [22] K. RAGHAVACHARI, G. W. TRUCKS, J. A. POPLE, and M. HEAD-GORDON, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [23] R. J. BARTLETT, J. D. WATTS, S. A. KUCHARSKI, and J. NOGA, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 513 (1990).
- [24] J. NOGA and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987).
- [25] P. HOHENBERG and W. KOHN, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [26] W. KOHN and L. J. SHAM, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [27] R. G. PARR and W. YANG, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [28] A. D. BECKE, *J. Phys. Chem.* **98**, 5648 (1993).
- [29] C. LEE, W. YANG, and R. G. PARR, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [30] J. P. PADREW, K. BURKE, and M. ERNZERHOF, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [31] J. P. PADREW, K. BURKE, and M. ERNZERHOF, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [32] D. COMEAU and R. J. BARTLETT, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 414 (1993).
- [33] J. F. STANTON and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **98**, 7029 (1993).
- [34] P. ROZYCZKO and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **107**, 10823 (1997).
- [35] H. SEKINO and R. J. BARTLETT, *Adv. Quantum Chem.* **35**, 149 (1999).
- [36] J. GEERTSEN, M. RITBY, and R. J. BARTLETT, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 57 (1989).
- [37] M. MUSIAŁ and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **119**, 1901 (2003).
- [38] M. MUSIAŁ, S. A. KUCHARSKI, and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **118**, 1128 (2003).
- [39] M. MUSIAŁ and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **121**, 1670 (2004).
- [40] M. MUSIAŁ and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **129**, 134105 (2008).
- [41] A. D. BUCKINGHAM, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).
- [42] A. D. BUCKINGHAM, Basic theory of intermolecular forces: Applications to small molecules, in *Intermolecular interaction: From diatomic to biopolymers*, edited by B. PULLMAN, John Wiley & Sons, 1978.
- [43] F. COESTER, *Nucl. Phys.* **7**, 421 (1958).
- [44] F. COESTER and H. KÜMMEL, *Nucl. Phys.* **17**, 477 (1960).
- [45] H. KÜMMEL and K. H. LÜHRMANN, *Nucl. Phys.* **A191**, 525 (1972).
- [46] O. SINANOĞLU and K. A. BRUCKNER, *Three Approaches to Electron Correlation in Atoms*, Yale Univ. Press, 1970.
- [47] J. ČÍŽEK and J. PALDUS, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 359 (1971).
- [48] J. PALDUS, J. ČÍŽEK, and I. SHAVITT, *Phys. Rev. A* **5**, 50 (1972).

- [49] F. M. FERNÁNDEZ and E. A. CASTRO, *Algebraic methods in quantum chemistry and physics*, CRC Press, 1996.
- [50] G. E. SCUSERIA and H. F. SCHAEFER, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 382 (1988).
- [51] J. D. WATTS and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **93**, 6104 (1990).
- [52] J. D. WATTS and R. J. BARTLETT, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **27**, 51 (1993).
- [53] J. NOGA, S. A. KUCHARSKI, and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **90**, 3399 (1989).
- [54] M. MUSIAŁ, S. A. KUCHARSKI, and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **116**, 4382 (2002).
- [55] J. GAUSS, W. J. LAUDERDALE, J. F. STANTON, J. D. WATTS, and R. J. BARTLETT, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 207 (1991).
- [56] K. EMRICH, *Nucl. Phys. A* **351**, 379 (1981).
- [57] H. SEKINO and R. J. BARTLETT, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **18**, 255 (1984).
- [58] I. LINDGREN, *Int. J. Quantum Chem.* **S12**, 3827 (1979).
- [59] A. HAQUE and D. MUKHERJEE, *J. Chem. Phys.* **80**, 5058 (1984).
- [60] B. JEZIORSKI and J. PALDUS, *J. Chem. Phys.* **90**, 2714 (1989).
- [61] J. P. MALRIEU, P. DURAND, and J. P. DAUDEY, *J. Phys. B* **18**, 809 (1985).
- [62] L. MEISSNER and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **102**, 7490 (1995).
- [63] L. MEISSNER, *J. Chem. Phys.* **108**, 9227 (1998).
- [64] J. P. PERDEW, K. BURKE, and M. ERNZERHOF, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [65] K. BURKE, M. ERNZERHOF, and J. P. PERDEW, *Chem. Phys. Lett.* **265**, 115 (1997).

- [66] C. ADAMO, M. COSSI, G. SCALMANI, and V. BARONE, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 265 (1999).
- [67] V. VETERE, C. ADAMO, and P. MALDIVI, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 99 (2000).
- [68] C. A. DAUL, *Molecular properties*, University of Fribourg,
<http://scsg20.unige.ch/cdaul/modules/module10.pdf>.
- [69] P. JØRGENSEN and T. HELGAKER, *J. Chem. Phys.* **89**, 1560 (1988).
- [70] T. HELGAKER and P. JØRGENSEN, *Theor. Chim. Acta* **75**, 111 (1989).
- [71] J. GERRATT and I. M. MILLS, *J. Chem. Phys.* **49**, 1719 (1968).
- [72] H. D. COHEN and C. J. ROOTHAAN, *J. Chem. Phys.* **43**, 534 (1965).
- [73] H. A. KURTZ, J. J. P. STEWART, and K. M. DIETER, *J. Comp. Chem.* **11**, 82 (1990).
- [74] R. J. BARTLETT and G. D. PURVIS, *Phys. Rev. A* **20**, 1313 (1979).
- [75] A. J. SADLEJ, *Collection Czechoslovak Chem. Commun.* **53**, 1995 (1988).
- [76] T. PLUTA and A. J. SADLEJ, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 391 (1998).
- [77] T. PLUTA and P. ZERZUCHA, *Annals of Pol. Chem. Soc.* **1**, 253 (2001).
- [78] Z. BENKOVA, A. J. SADLEJ, R. E. OAKES, and S. E. J. BELL, *J. Comp. Chem.* **26**, 145 (2005).
- [79] T. H. DUNNING, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [80] D. E. WOON and T. H. DUNNING, *J. Chem. Phys.* **100**, 2975 (1994).
- [81] M. BETTENDORFF, R. J. BUENKER, S. D. PEYERIMHOFF, and J. RÖMELT, *Z. Phys. A - Atoms and Nuclei* **304**, 125 (1982).
- [82] W. CARDOEN and R. J. GDANITZ, *J. Chem. Phys.* **123**, 024304 (2005).
- [83] T. A. RUDEN, T. HELGAKER, P. JØRGENSEN, and J. OLSEN, *J. Chem. Phys.* **121**, 5874 (2004).

- [84] J. M. MARTIN, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 411 (1998).
- [85] H. MÜLLER, R. FRANKE, S. VOGTNER, R. JAQUET, and W. KUTZELNIGG, *Theor. Chem. Acc.* **100**, 85 (1998).
- [86] D. FELLER and K. A. PETERSON, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **400**, 69 (1997).
- [87] A. W. JASPER, M. D. HACK, D. G. TRUHLAR, and P. PIECUCH, *J. Chem. Phys.* **116**, 8353 (2002).
- [88] K. P. HUBER and G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, 1979.
- [89] J. A. COXON and J. F. OGILVIE, *Can. J. Phys.* **34**, 137 (1989).
- [90] R. K. CHAUDHURI, K. F. FREED, S. A. ABRASH, and D. M. POTTS, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **547**, 83 (2001).
- [91] C. MICHAUK and J. GAUSS, *J. Chem. Phys.* **127**, 044106 (2007).
- [92] H. LARSEN, K. HALD, J. OLSEN, and P. JØRGENSEN, *J. Chem. Phys.* **115**, 3015 (2001).
- [93] J. F. OGILVIE, *J. Phys. B* **21**, 1663 (1988).
- [94] A. J. PERKIN, *J. Phys. Chem.* **68**, 655 (1964).
- [95] A. KUMAR and W. MEATH, *Can. J. Chem.* **63**, 1616 (1985).
- [96] J. S. MUENTER, *J. Chem. Phys.* **56**, 5409 (1972).
- [97] G. MAROULIS, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **633**, 177 (2003).
- [98] R. FRANKE, H. MÜLLER, and J. NOGA, *J. Chem. Phys.* **114**, 7746 (2001).
- [99] K. A. PETERSON and T. H. DUNNING, *J. Chem. Phys.* **102**, 2032 (1995).
- [100] T. PLUTA, J. NOGA, and R. J. BARTLETT, *Int. J. Quant. Chem.* **S28**, 379 (1994).

- [101] D. P. CHONG and S. R. LANGHOFF, *J. Chem. Phys.* **93**, 570 (1990).
- [102] J. D. WATTS, J. F. STANTON, and R. J. BARTLETT, *Chem. Phys. Lett.* **178**, 471 (1991).
- [103] P. BOROWSKI, K. ANDERSON, P. Å. MALMQVIST, and B. O. ROOS, *J. Chem. Phys.* **97**, 5568 (1992).
- [104] T. TSUNEDA, H. NAKANO, and K. HIRAO, *J. Chem. Phys.* **103**, 6520 (1995).
- [105] M. L. LEININGER and H. F. S. III, *J. Chem. Phys.* **107**, 9059 (1997).
- [106] X. LI and J. PALDUS, *J. Chem. Phys.* **110**, 2844 (1999).
- [107] D. XIE, H. GAO, and K. A. PETERSON, *J. Chem. Phys.* **112**, 8378 (2000).
- [108] J. D. WATTS and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **108**, 2511 (1998).
- [109] K. W. SATTELMAYER, H. F. S. III, and J. F. STANTON, *Chem. Phys. Lett.* **378**, 42 (2003).
- [110] G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, Van Nostrand, 1966.
- [111] M. E. JACOX, *Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules*, American Institute of Physics, 1994.
- [112] T. TANAKA and Y. MORINO, *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 538 (1970).
- [113] A. BARBE, C. SECROUN, and P. JOUVE, *J. Mol. Spectrosc.* **49**, 171 (1974).
- [114] J. M. COLMONT, J. DEMAISON, and J. COSLÉOU, *J. Mol. Spectrosc.* **171**, 453 (1995).
- [115] A. BARBE, A. CHICHERY, T. COURS, V. G. TYUTEREV, and J. J. PLATEAUX, *J. Mol. Struct.* **616**, 55 (2002).
- [116] K. T. THUNEMANN, S. D. PEYERIMHOFF, and R. J. BUENKER, *J. Mol. Spectrosc.* **70**, 432 (1978).

- [117] P. BOROWSKI, M. FÜLSCHER, P. Å. MALMQVIST, and B. O. ROOS, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 195 (1995).
- [118] M. MUSIAŁ, S. A. KUCHARSKI, P. ZERZUCHA, T. KUŚ, and R. J. BARTLETT, *J. Chem. Phys.* **131**, 194104 (2009).
- [119] D. W. ARNOLD, C. XU, E. H. KIM, and D. M. NEUMARK, *J. Chem. Phys.* **101**, 912 (1994).
- [120] H. B. LAVENE, J. C. NIEH, and J. J. VALENTINI, *J. Chem. Phys.* **87**, 2583 (1987).
- [121] D. H. KATAYAMA, *J. Chem. Phys.* **71**, 815 (1979).
- [122] D. H. KATAYAMA, *J. Chem. Phys.* **85**, 6809 (1986).
- [123] S. M. ANDERSON, J. MORTON, and K. MAUERSBERGER, *J. Chem. Phys.* **93**, 3826 (1990).
- [124] R. ELLIOTT, R. COMPTON, R. LEVIS, and S. MATSIKA, *J. Phys. Chem. A* **109**, 11304 (2005).
- [125] D. JONSSON, P. NORMAN, and H. ÅGREN, *Chem. Phys.* **224**, 201 (1997).
- [126] A. BAG, P. U. MANOHAR, N. VAVAL, and S. PAL, *J. Chem. Phys.* **131**, 024102 (2009).
- [127] K. M. MACK and J. S. MUENTER, *J. Chem. Phys.* **66**, 5278 (1977).
- [128] G. MAROULIS, *J. Chem. Phys.* **111**, 6846 (1999).
- [129] W. L. MEERTS, S. STOLTE, and A. DYMANUS, *Chem. Phys.* **19**, 467 (1977).
- [130] Y. SYRKIN and E. SHOTT-LVOVA, *Acta Physicochim. USRR* **19**, 379 (1944).
- [131] N. B. HANNAY and C. P. SMYTH, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 244 (1946).
- [132] V. W. LAURIE, *J. Chem. Phys.* **24**, 635 (1956).
- [133] K. S. PITZER, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 59 (1959).

- [134] R. J. W. L. FÈVRE and K. M. S. SUNDARAM, *J. Chem. Soc.* , 3518 (1964).
- [135] L. H. SCHARPEN and V. W. LAURIE, *J. Chem. Phys.* **43**, 2765 (1965).
- [136] Y. KITAHARA, I. MURATA, and S. KATAGIRI, *Angew. Chem., German* **77**, 345 (1965).
- [137] A. HINCHLIFFE and H. J. SOSCÚN, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **331**, 109 (1995).
- [138] K. E. LAIDIG, P. SPEERS, and A. STREITWIESER, *Can. J. Chem.* **74**, 1215 (1996).
- [139] S. MILLEFIORI, A. ALPARONE, and A. MILLEFIORI, *J. Chem. Research (S)* , 238 (1999).
- [140] A. ALPARONE, *Chem. Phys.* **327**, 127 (2006).
- [141] A. ALPARONE, A. MILLEFIORI, and S. MILLEFIORI, *Chem. Phys.* **298**, 75 (2004).
- [142] N. E. KASSIMI, R. J. DOERKSEN, and A. J. THAKKAR, *J. Phys. Chem.* **99**, 12790 (1995).
- [143] A. ALPARONE, H. REIS, and M. G. PAPADOPOULOS, *J. Phys. Chem.* **110**, 5909 (2006).
- [144] C. G. L. FEVRE, R. J. W. L. FEVRE, B. P. RAO, and M. R. J. SMITH, *J. Chem. Soc.* , 1188 (1959).
- [145] L. NYGAARD, J. T. NIELSEN, J. KIRCHHEINER, G. MALTESEN, J. RASTRUP-ANDERSEN, and G. O. SØRENSEN, *J. Mol. Struct.* **3**, 491 (1969).
- [146] P. G. SAMMES, *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon, 1979.
- [147] T. PLUTA and P. ZERZUCHA, *Annals of Pol. Chem. Soc.* **4**, 642 (2005).
- [148] K. E. CALDERBANK, R. L. CALVERT, P. B. LUKINS, and G. L. P. RITCHIE, *Aust. J. Chem.* **34**, 1835 (1981).

- [149] M. H. SIRVETZ, *J. Chem. Phys.* **19**, 1609 (1951).
- [150] R. D. BROWN, F. R. BURDEN, and P. D. GODFREY, *J. Mol. Spectrosc.* **25**, 415 (1968).
- [151] S. MILLEFIORI and A. ALPARONE, *J. Mol. Struct.* **431**, 59 (1998).
- [152] M. H. COONAN, I. E. CRAVEN, M. R. HESLING, G. L. D. RITCHIE, and M. A. SPACKMAN, *J. Phys. Chem.* **96**, 7301 (1992).
- [153] J. S. KWIATKOWSKI, J. LESZCZYŃSKI, and I. TECA, *J. Mol. Struct.* **436**, 451 (1997).
- [154] K. KAMADA, M. UEDA, H. NAGAO, K. TAWA, T. SUGINO, Y. SHMIZU, and K. OHTA, *J. Phys. Chem.* **104**, 4723 (2000).
- [155] A. CHMIELOWSKA, P. ZERZUCHA, and T. PLUTA, *Annals of Pol. Chem. Soc.* **2**, 904 (2003).
- [156] S. MILLEFIORI and A. ALPARONE, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2495 (2000).
- [157] O. CHRISTIANSEN, A. HALKIER, and P. JØRGENSEN, *Chem. Phys. Lett.* **281**, 438 (1997).
- [158] M. A. SPACKMAN, *J. Phys. Chem.* **93**, 7594 (1989).
- [159] T. OGATA and K. KOZIMA, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 38 (1972).
- [160] G. MAROULIS and A. J. THAKKAR, *J. Chem. Phys.* **95**, 9060 (1991).
- [161] E. F. ARCHIBONG and A. J. THAKKAR, *J. Chem. Phys.* **98**, 8324 (1993).
- [162] A. HALKIER and S. CORIANI, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 408 (1999).
- [163] R. I. KEIR, D. W. LAMB, G. L. D. RITCHIE, and J. N. WATSON, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 22 (1997).
- [164] M. JASZUŃSKI, P. JØRGENSEN, H. KOCH, H. ÅGREN, and T. HELGAKER, *J. Chem. Phys.* **98**, 7229 (1993).

- [165] E. K. DALSKOV, J. ODDERSHEDE, and D. M. BISHOP, *J. Chem. Phys.* **108**, 2152 (1998).
- [166] I. MIADKOVÁ, V. KELLÖ, and G. H. F. DIERCKSEN, *Chem. Phys. Lett.* **287**, 509 (1998).
- [167] T. PLUTA and P. ZERZUCHA, *Journal of Computational Methods in Science and Engineering* **4**, 345 (2004).
- [168] W. M. HORSPOOL and F. LENCI, *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, 2003.
- [169] J. S. MILLER, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 2508 (2006).
- [170] Q. Y. LV, W. LI, S.-Z. ZHAN, J.-G. WANG, J.-Y. SU, and A. DING, *J. Organom. Chem.* **693**, 1155 (2008).
- [171] J. SCHIRMER and A. B. TROFIMOV, *J. Chem. Phys.* **120**, 11449 (2004).
- [172] ACES II is a program product of the Quantum Theory Project, University of Florida. Authors: J.F. Stanton, J. Gauss, J.D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S.A. Perera, P.G. Szalay, W.J. Lauderdale, S.A. Kucharski, S.R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková D.E. Bernholdt, K.K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Hober, and R.J. Bartlett. Integral packages included are VMOL (J. Almlöf and P.R. Taylor); VPROPS (P. Taylor) ABACUS; (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jorgensen, J. Olsen, and P.R. Taylor).
- [173] DALTON, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.
- [174] Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later M.S.Gordon, M.W.Schmidt pp. 1167-1189, in *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years* C.E.Dykstra, G.Frenking, K.S.Kim, G.E.Scuseria (editors), Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [175] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.

N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

- [176] D. DAMIANI, L. FERRETTI, and E. GALLINELLA, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 265 (1976).
- [177] F. MATA, M. C. MARTIN, and G. O. SØRENSEN, *J. Mol. Struct.* **48**, 157 (1978).

Dodatki

Dodatek A

Tabela A.1: Optymalna długość wiązania (\AA), oraz częstość harmoniczna (cm^{-1}) cząsteczki fluorowodoru w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

stan	metoda	Pol		HyPol		aug-cc-pVTZ		d-aug-cc-pVTZ		t-aug-cc-pVTZ	
		R	ω	R	ω	R	ω	R	ω	R	ω
$X^1\Sigma^+$	CCSD	0.9255	4113	0.9235	4107	0.9182	4170	0.9185	4168	0.9184	4168
	CCSDT	0.9276	4073	0.9258	4065	0.9210	4122	0.9213	4122	0.9212	4121
$B^1\Sigma^+$	EOM-CCSD	1.9750	1133	1.9709	1126	1.9839	1107	1.9835	1105	1.9833	1105
	EOM-CCSDT	2.0689	1129	2.0671	1128	2.0769	1123	2.0769	1131	2.0769	1123
$^1\Pi$	EOM-CCSD	1.0868	2595	1.0246	2837	1.0728	2776	1.0215	2912	1.0216	2910
	EOM-CCSDT	1.0972	2497	1.1079	2740	1.0847	2658	1.0295	2805	1.0297	2804
$^1\Delta$	EOM-CCSD	1.0128	2979	1.0096	3062	1.0005	3104	1.0023	3152	1.0020	3156
	EOM-CCSDT	1.0189	2861	1.0159	2895	1.0079	2980	1.0099	3032	1.0095	3036
$^3\Pi$	EOM-CCSD	1.0752	2716	1.0295	2846	1.0639	2864	1.0244	2942	1.0244	2943
$^3\Sigma^+$	EOM-CCSD	1.0112	3026	1.0167	3319	1.0006	3129	1.0074	3388	1.0072	3363
$^3\Delta$	EOM-CCSD	1.0122	3014	1.0096	3068	1.0011	3123	1.0024	3156	1.0021	3159

Tabela A.2: Wertykalna (T_v) i adiabatyczna (T_e) energia (eV) wzbudzenia cząsteczki fluorowodoru.

stan	metoda	Pol		HyPol		aug-cc-pVTZ		d-aug-cc-pVTZ		t-aug-cc-pVTZ	
		T_v	T_e	T_v	T_e	T_v	T_e	T_v	T_e	T_v	T_e
$B^1\Sigma^+$	EOM-CCSD	14.20	11.17	13.19	11.20	14.39	11.41	13.39	11.41	13.37	11.41
	EOM-CCSDT	14.28	10.50	13.32	10.51	14.38	10.64	13.41	10.64	13.39	10.64
$^1\Pi$	EOM-CCSD	13.49	13.10	12.92	12.74	13.69	13.27	13.09	12.89	13.09	12.88
	EOM-CCSDT	14.83	13.21	14.30	12.70	13.70	13.26	13.12	12.91	13.11	12.90
$^1\Delta$	EOM-CCSD	14.34	14.19	12.97	12.82	14.51	14.37	13.20	13.04	13.18	13.03
	EOM-CCSDT	14.48	14.33	13.12	12.96	15.54	14.39	13.23	13.07	13.22	13.06
$^3\Pi$	EOM-CCSD	13.32	12.95	12.82	12.61	13.55	13.15	13.02	12.79	13.01	12.78
$^3\Sigma^+$	EOM-CCSD	13.72	13.57	12.89	12.57	13.94	13.79	13.12	12.82	13.12	12.81
$^3\Delta$	EOM-CCSD	14.10	13.95	12.89	12.73	14.30	14.14	13.12	12.97	13.12	12.96

Tabela A.3: Moment dipolowy (*j.at.*) cząsteczki fluorowodoru w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

stan	metoda	Pol	HyPol	aug-cc-pVTZ	d-aug-cc-pVTZ	t-aug-cc-pVTZ
$X^1\Sigma^+$	CCSD	0.7063	0.7051	0.7113	0.7102	0.7100
	CCSDT	0.7007	0.6990	0.7043	0.7033	0.7031
$B^1\Sigma^+$	EOM-CCSD	2.6533	2.6356	2.6147	2.6066	2.6059
$^1\Pi$	EOM-CCSD	1.1799	2.2335	0.4408	2.8557	2.8793
$^1\Delta$	EOM-CCSD	0.2176	-0.5249	0.4243	-0.2967	-0.4380

Tabela A.4: Składowe α_{xx} , α_{yy} oraz α_{zz} polaryzowalności dipolowej (*j.at.*) cząsteczki fluorowodoru w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

stan	metoda	Pol			HyPol		
		α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
$X^1\Sigma^+$	CCSD	5.335	5.335	6.504	5.425	5.425	6.540
	CCSDT	5.255	5.255	6.414	5.352	5.352	6.452
$B^1\Sigma^+$	EOM-CCSD	9.833	9.833	2.306	12.11	12.11	3.416
$^1\Pi$	EOM-CCSD	174.1	185.5	226.9	1761	1981	254.8
$^1\Delta$	EOM-CCSD	-17.30	-17.30	66.19	-695.6	-695.6	231.3

Tabela A.5: Składowe α_{xx} , α_{yy} oraz α_{zz} polaryzowalności dipolowej (*j.at.*) cząsteczki fluorowodoru w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

stan	metoda	aug-cc-pVTZ			d-aug-cc-pVTZ			t-aug-cc-pVTZ		
		α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
$X^1\Sigma^+$	CCSD	4.908	4.908	6.358	5.262	5.262	6.407	5.261	5.261	6.416
	CCSDT	4.881	4.881	6.313	5.240	5.240	6.363	5.239	5.239	6.372
$B^1\Sigma^+$	EOM-CCSD	8.546	8.546	0.637	11.67	11.67	1.764	11.79	11.79	1.790
$^1\Pi$	EOM-CCSD	162.6	173.2	215.2	1943	2106	348.7	2080	2201	358.9
$^1\Delta$	EOM-CCSD	-57.74	-57.74	71.14	-661.3	-661.3	261.1	-397.1	-397.1	364.1

Tabela A.6: Wartość średnia oraz anizotropia polaryzowalności dipolowej (*j.at.*) cząsteczki fluorowodoru w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

stan	metoda	Pol		HyPol		aug-cc-pVTZ		d-aug-cc-pVTZ		t-aug-cc-pVTZ	
		$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$
$X^1\Sigma^+$	CCSD	5.725	1.169	5.797	1.115	5.391	1.450	5.644	1.145	5.646	1.155
	CCSDT	5.641	1.159	5.719	1.100	5.358	1.432	5.614	1.123	5.617	1.133
$B^1\Sigma^+$	EOM-CCSD	7.324	7.527	9.212	8.694	5.910	7.909	8.368	9.906	8.457	10.00
$^1\Pi$	EOM-CCSD	195.5	48.12	1332	1627	183.7	48.18	1466	1682	1547	1785
$^1\Delta$	EOM-CCSD	10.53	83.49	-386.6	926.9	-14.78	128.9	-353.8	922.4	-143.4	761.2

Dodatek B

Tabela B.1: Geometria optymalna ($R(\text{\AA}), \theta(^{\circ})$) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

stan	metoda	Pol		HyPol		aug-cc-pVTZ		d-aug-cc-pVTZ		t-aug-cc-pVTZ	
		R	θ	R	θ	R	θ	R	θ	R	θ
X^1A_1	CCSD	1.2636	117.30	1.2617	117.36	1.2495	117.67	1.2494	117.66	1.2494	117.66
	CCSDT	1.2867	116.59	1.2851	116.66	1.2736	116.94	1.2735	116.96	1.2735	116.96
1A_2	EOM-CCSD	1.3284	98.11	1.3267	97.78	1.3147	98.21	1.3146	98.17	1.3146	98.16
1B_1	EOM-CCSD	1.3055	125.76	1.3029	126.23	1.2901	126.74	1.2900	126.76	1.2900	126.75
1B_2	EOM-CCSD	1.3829	109.80	1.3785	109.63	1.3624	109.81	1.3620	109.80	1.3619	109.80
3A_2	EOM-CCSD	1.3282	97.84	1.3265	97.50	1.3145	97.87	1.3144	97.84	1.3144	97.84
3B_1	EOM-CCSD	1.2965	128.61	1.2941	129.16	1.2821	129.34	1.2820	129.36	1.2820	129.35
3B_2	EOM-CCSD	1.3469	108.31	1.3444	108.20	1.3333	108.55	1.3333	108.52	1.3332	108.52

Tabela B.2: Częstości harmoniczne (cm^{-1}) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

stan	metoda	Pol			HyPol		
		ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3
X^1A_1	CCSD	1250	745	1227	1253	743	1232
	CCSDT	1135	702	1073	1141	697	1082
1A_2	EOM-CCSD	1211	614	705	1218	616	721
1B_1	EOM-CCSD	1045	579	607	1049	573	673
1B_2	EOM-CCSD	921	473		938	476	
3A_2	EOM-CCSD	1218	617	682	1225	621	691
3B_1	EOM-CCSD	1057	572	845	1060	566	859
3B_2	EOM-CCSD	1147	627	1080	1155	624	1097

Tabela B.3: Częstości harmoniczne (cm^{-1}) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

stan	metoda	aug-cc-pVTZ			d-aug-cc-pVTZ			t-aug-cc-pVTZ		
		ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3
X^1A_1	CCSD	1273	762	1254	1273	761	1255	1273	761	1254
	CCSDT	1160	718	1107						
1A_2	EOM-CCSD	1243	628	758	1244	628	759	1244	629	759
1B_1	EOM-CCSD	1071	589	816	1070	589	818	1071	589	818
1B_2	EOM-CCSD	985	500		986	502		987	502	
3A_2	EOM-CCSD	1250	632	729	1251	633	731	1250	633	732
3B_1	EOM-CCSD	1080	582	905	1080	582	905	1080	582	905
3B_2	EOM-CCSD	1175	641	1141	1175	641	1143	1175	641	1144

Tabela B.4: Wertykalna (T_v) i adiabatyczna (T_e) energia (eV) wzbudzenia cząsteczki ozonu.

stan	metoda	Pol		HyPol		aug-cc-pVTZ		d-aug-cc-pVTZ		t-aug-cc-pVTZ	
		T_v	T_e	T_v	T_e	T_v	T_e	T_v	T_e	T_v	T_e
1A_2	EOM-CCSD	2.38	1.65	2.39	1.64	2.49	1.72	2.49	1.72	2.49	1.72
	IH-FSMRCCSD ^a	2.12				2.17					
1B_1	EOM-CCSD	2.39	2.16	2.40	2.15	2.42	2.16	2.42	2.16	2.42	2.16
	IH-FSMRCCSD ^a	2.14				2.23					
1B_2	EOM-CCSD	5.49	4.87	5.49	4.88	5.61	4.99	5.61	4.99	5.61	4.99
	IH-FSMRCCSD ^a	5.06				5.29					
3A_2	EOM-CCSD	1.97	1.21	1.97	1.20	2.08	1.28	2.08	1.28	2.08	1.28
	IH-FSMRCCSD ^a	1.89				1.99					
3B_1	EOM-CCSD	1.76	1.49	1.77	1.48	1.80	1.50	1.80	1.50	1.80	1.51
	IH-FSMRCCSD ^a	1.62				1.65					
3B_2	EOM-CCSD	1.48	1.01	1.48	1.01	1.55	1.05	1.55	1.05	1.55	1.05
	IH-FSMRCCSD ^a	1.40				1.46					

^a - przestrzeń aktywna (13,5),

Tabela B.5: Moment dipolowy (*j.at.*) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

stan	metoda	Pol	HyPol	aug-cc-pVTZ	d-aug-cc-pVTZ	t-aug-cc-pVTZ
X^1A_1	CCSD	0.2287	0.2326	0.2339	0.2338	0.2339
	CCSDT	0.2203	0.2236	0.2219	0.2219	
1A_2	EOM-CCSD	0.3039	0.3067	0.3040	0.3037	0.3038
1B_1	EOM-CCSD	0.0836	0.0882	0.0951	0.0949	0.0949
1B_2	EOM-CCSD	0.3319	0.3349	0.3207	0.3236	0.3238

Tabela B.6: Składowe α_{xx} , α_{yy} oraz α_{zz} polaryzowalności dipolowej (*j.at.*) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

stan	metoda	Pol			HyPol		
		α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
X^1A_1	CCSD	11.87	33.12	14.38	11.91	33.31	14.45
	CCSDT	11.99	31.28	14.47	12.05	31.46	14.56
1A_2	EOM-CCSD	12.58	31.54	15.45	12.59	31.76	15.56
1B_1	EOM-CCSD	12.44	49.14	13.79	12.54	49.48	13.89
1B_2	EOM-CCSD	15.02	38.20	16.59	15.80	38.25	16.87

Tabela B.7: Składowe α_{xx} , α_{yy} oraz α_{zz} polaryzowalności dipolowej (*j.at.*) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

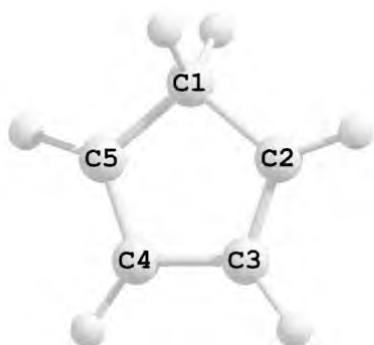
stan	metoda	aug-cc-pVTZ			d-aug-cc-pVTZ			t-aug-cc-pVTZ		
		α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
X^1A_1	CCSD	11.56	33.01	13.92	11.87	33.21	14.22	11.88	33.22	14.21
	CCSDT	11.52	30.90	13.96	11.84	31.15	14.27			
1A_2	EOM-CCSD	11.90	31.54	14.93	12.28	31.76	15.28	12.28	31.76	15.26
1B_1	EOM-CCSD	11.82	48.70	13.31	12.23	48.93	13.64	12.23	48.93	13.64
1B_2	EOM-CCSD	14.00	36.84	15.86	15.28	37.02	16.46	15.24	37.01	16.46

Tabela B.8: Wartość średnia oraz anizotropia polaryzowalności dipolowej (*j.at.*) cząsteczki ozonu w stanie podstawowym oraz stanach wzbudzonych.

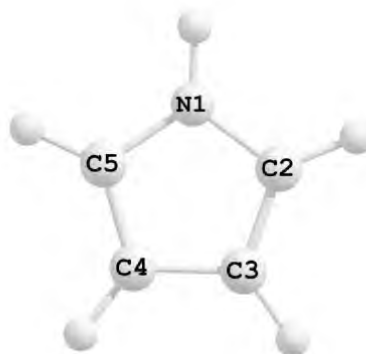
stan	metoda	Pol		HyPol		aug-cc-pVTZ		d-aug-cc-pVTZ		t-aug-cc-pVTZ	
		$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$
X^1A_1	CCSD	19.79	20.11	19.89	20.25	19.50	20.37	19.77	20.23	19.77	20.27
	CCSDT	19.25	18.18	19.36	18.28	18.79	18.28	19.09	18.22		
1A_2	EOM-CCSD	19.86	17.70	19.97	17.87	19.46	18.31	19.77	18.17	19.77	18.17
1B_1	EOM-CCSD	25.12	36.04	25.30	36.28	24.61	36.16	24.93	36.02	24.93	36.01
1B_2	EOM-CCSD	23.27	22.44	23.64	21.93	22.23	21.97	22.92	21.17	22.90	21.19

Dodatek C

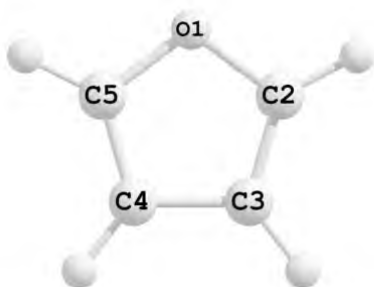
Rysunek C.1: Struktury badanych związków heterocyklicznych.



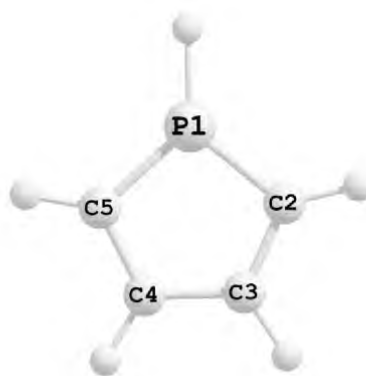
(a) 1,3-cyklopentadien



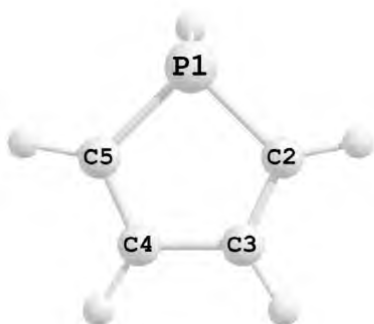
(b) pirol



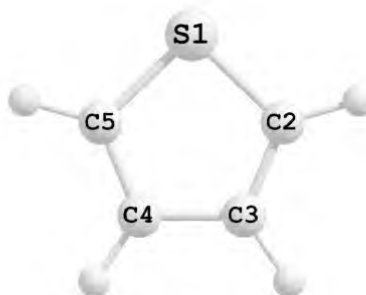
(c) furan



(d) fosfol (C_{2v})



(e) fosfol (C_s)



(f) tiofen

Tabela C.1: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce 1,3-cyklopentadienu^a.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-H	1.0993	H-C1-H	106.33
C2-H	1.0782	H-C2-C3	127.13
C3-H	1.0797	H-C3-C2	126.04
C1-C2	1.5063	C1-C2-C3	109.24
C2-C3	1.3445	C2-C3-C4	109.29
C3-C4	1.4682	C2-C1-C5	102.93

^a [176] - eksperyment

Tabela C.2: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce pirolu^a.

wiązanie	Å	kąt	stopień
N1-H	0.9960	N1-C2-H	121.50
C2-H	1.0760	C3-C4-H	127.10
C3-H	1.0770	C2-C3-C4	107.40
N1-C2	1.3700	N1-C2-C3	107.70
C2-C3	1.3820	C2-N1-C5	109.80
C3-C4	1.4170		

^a [145] - eksperyment

Tabela C.3: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce furanu^a.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C2-O1	1.3622	O1-C2-H	115.98
C2-H	1.0748	C3-C4-H	127.83
C3-H	1.0768	C2-C3-C4	106.07
C2-C3	1.3610	O1-C2-C3	110.65
C3-C4	1.4301	C2-O1-C5	106.56

^a [177] - eksperyment

Tabela C.4: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce fosfolu (C_{2v})^a.

wiązanie	Å	kąt	stopień
P1-H	1.3896	P1-C2-H	127.76
C2-H	1.0751	C3-C4-H	122.43
C3-H	1.0803	C2-C3-C4	115.59
P1-C2	1.7209	P1-C2-C3	105.00
C2-C3	1.3865	C2-P1-C5	98.83
C3-C4	1.4159		

^a optymalizacja geometrii B3LYP/cc-pVTZTabela C.5: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce fosfolu (C_s)^a.

wiązanie	Å	kąt	stopień
P1-H	1.4202	P1-C2-H	124.42
C2-H	1.0789	C3-C4-H	121.86
C3-H	1.0826	C2-C3-C4	114.38
P1-C2	1.8093	P1-C2-C3	109.83
C2-C3	1.3501	C2-P1-C5	90.43
C3-C4	1.4536	P1-C2-C3-C4	7.38
		H-P1-C2-H	76.87
		H-C3-C4-C5	179.79

^a optymalizacja geometrii B3LYP/cc-pVTZTabela C.6: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce tiofenu^a.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C2-S1	1.7140	S1-C2-H	119.90
C2-H	1.0776	C3-C4-H	124.30
C3-H	1.0805	C2-C3-C4	112.50
C2-C3	1.3696	S1-C2-C3	111.50
C3-C4	1.4232	C2-S1-C5	92.20

^a [177] - eksperyment

Dodatek D

Tabela D.1: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	-0.1650	41.051	61.261	65.442	22.593	55.918
/Pol	-0.1617	41.946	61.001	66.106	22.055	56.351
/aug-cc-pVTZ	-0.1606	42.006	61.116	66.216	22.106	56.446
PBE0/Z3Pol	-0.2005	40.766	63.871	66.086	24.288	56.908
/Pol	-0.1982	41.614	64.026	66.990	24.031	57.543
/aug-cc-pVTZ	-0.1990	41.898	64.039	67.016	23.770	57.651
B3LYP/Z3Pol	-0.1948	41.354	64.923	67.036	24.693	57.771
/Pol	-0.1896	42.286	65.114	67.886	24.333	58.429
/aug-cc-pVTZ	-0.1918	42.548	64.861	67.661	23.837	58.357
MP2/Z3Pol	-0.1785	42.360	63.306	65.326	22.026	56.997
/Pol	-0.1728	42.493	63.053	65.677	21.990	57.074
/aug-cc-pVTZ	-0.1743	42.169	62.767	65.432	22.052	56.789
CCSD/Z3Pol	0.0687	43.186	64.718	69.204	24.090	59.036
/Pol	-0.1550	41.920	62.207	66.103	22.490	56.743
/aug-cc-pVTZ	-0.1583	41.582	61.846	65.798	22.502	56.409
CCSD(T)/Z3Pol	-0.1659	41.705	62.253	65.026	22.066	56.328
/Pol	-0.1581	41.778	61.995	65.534	22.199	56.436

Tabela D.2: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki 1,3-cyklopentadienu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	-32.21	-10.01	13.77	-17.07	9832	13870	6442	6636	3211	2120	10820
/Pol	-30.61	-12.53	12.54	-18.36	13570	15030	7407	7861	3931	2604	12960
/aug-cc-pVTZ	-30.17	-12.55	15.65	-16.24	12570	14740	7395	7842	3995	2566	12700
PBE0/Z3Pol	-37.55	-2.451	17.19	-13.69	9728	17140	9745	7118	3812	3553	13120
/Pol	-34.51	-5.751	15.01	-15.15	13470	18680	11540	8460	4645	4240	15680
/aug-cc-pVTZ	-31.82	-4.891	18.36	-11.01	12220	18360	11560	8245	4655	4157	15250
B3LYP/Z3Pol	-44.98	-2.745	23.06	-14.80	12260	20560	11850	9190	4955	4352	16330
/Pol	-39.11	-5.684	20.67	-14.47	16310	22270	13950	10640	5731	5086	19090
/aug-cc-pVTZ	-36.52	-5.295	23.86	-10.77	14780	21310	13360	10160	5612	4851	18140
MP2/Z3Pol	-48.13	-6.250	22.78	-18.96	11670	18800	10210	8299	4412	4100	14860
/Pol	-42.17	-7.864	20.12	-17.95	15050	19730	11440	9288	5046	4593	16810
/aug-cc-pVTZ	-39.49	-6.565	21.44	-14.77	13100	18640	11070	8524	4794	4391	15650
CCSD/Z3Pol	-50.40	-2.636	22.10	-18.56	11670	19810	12030	7793	4633	4738	15570
/Pol	-45.49	-7.981	14.33	-23.48	13460	18930	12050	7771	4683	4484	15660
/aug-cc-pVTZ	-42.82	-7.024	15.75	-20.46	11470	17490	11170	6981	4328	4096	14190
CCSD(T)/Z3Pol	-48.84	-6.161	15.72	-23.57	10830	17710	11040	7257	4321	4210	14230
/Pol	-44.02	-8.033	12.99	-23.44	13120	17840	11520	7625	4502	4297	15070

Tabela D.3: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	-0.7173	37.591	61.441	59.403	22.899	52.812
/Pol	-0.7275	38.881	61.478	59.844	21.826	53.401
/aug-cc-pVTZ	-0.7307	38.901	61.571	59.903	21.884	53.458
PBE0/Z3Pol	-0.7217	37.186	63.402	60.186	24.765	53.591
/Pol	-0.7251	38.319	63.719	60.766	24.060	54.268
/aug-cc-pVTZ	-0.7298	38.566	63.673	60.646	23.739	54.295
B3LYP/Z3Pol	-0.7158	37.848	64.531	61.189	25.179	54.523
/Pol	-0.7159	39.109	64.939	62.183	24.568	55.410
/aug-cc-pVTZ	-0.7224	39.370	64.616	61.448	23.821	55.145
MP2/Z3Pol	-0.7301	39.493	64.029	60.952	23.151	54.825
/Pol	-0.7362	39.787	63.821	60.967	22.742	54.858
/aug-cc-pVTZ	-0.7305	39.304	63.454	60.605	22.859	54.454
CCSD/Z3Pol	-0.7152	39.561	64.087	61.847	23.486	55.165
/Pol	-0.7244	39.462	63.658	61.782	23.315	54.967
/aug-cc-pVTZ	-0.7194	38.878	63.122	61.236	23.358	54.412
CCSD(T)/Z3Pol	-0.7176	39.191	63.576	61.004	23.206	54.590
/Pol	-0.7253	39.275	63.218	61.057	22.939	54.517

Tabela D.4: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolarizowaność) cząsteczki pirolu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	-39.61	-23.56	34.15	-17.41	11460	13050	5825	8098	4142	2534	11980
/Pol	-35.48	-33.82	32.68	-21.97	17030	15260	6970	10160	5200	3070	15220
/aug-cc-pVTZ	-34.40	-32.41	37.16	-17.79	16180	15410	6706	10360	5224	3036	15110
PBE0/Z3Pol	-28.92	-18.37	32.23	-9.036	11410	14130	7778	8401	4874	3721	13460
/Pol	-22.41	-26.78	31.37	-10.69	16880	16580	9472	10560	6142	4486	17060
/aug-cc-pVTZ	-23.92	-26.54	32.98	-10.49	15690	16560	8960	10460	5933	4316	16530
B3LYP/Z3Pol	-38.81	-24.96	37.91	-15.52	14850	17310	9477	11190	6362	4746	17250
/Pol	-28.11	-32.47	37.89	-13.61	20880	19970	11290	13640	7796	5550	21220
/aug-cc-pVTZ	-29.94	-33.03	38.31	-14.80	19330	19560	10450	13210	7339	5174	20160
MP2/Z3Pol	-44.57	-27.79	27.54	-26.89	14590	16460	7990	10690	6230	4175	16250
/Pol	-34.88	-35.72	24.13	-27.88	19700	18320	9740	12190	7409	4825	19320
/aug-cc-pVTZ	-31.79	-32.57	24.82	-23.72	17360	17760	8928	11260	6883	4605	17910
CCSD/Z3Pol	-56.20	-29.39	21.17	-38.65	14240	17430	9237	10140	6282	4269	16460
/Pol	-42.07	-34.90	19.73	-34.34	18160	18420	10200	10890	6835	4533	18260
/aug-cc-pVTZ	-38.91	-31.59	21.62	-29.33	15540	17130	9135	9782	6027	4058	16310
CCSD(T)/Z3Pol	-59.02	-29.37	22.01	-39.83	12670	15170	7560	9295	5293	3440	14290
/Pol	-45.94	-35.39	19.67	-37.00	17790	17270	9533	10840	6598	4380	17640

Tabela D.5: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	0.3066	33.652	55.512	51.582	20.184	46.915
/Pol	0.3136	34.611	55.537	52.228	19.483	47.459
/aug-cc-pVTZ	0.3110	34.720	55.563	52.315	19.424	47.533
PBE0/Z3Pol	0.2687	33.352	57.755	52.236	22.165	47.781
/Pol	0.2534	34.190	58.146	52.968	21.832	48.435
/aug-cc-pVTZ	0.2519	34.543	58.095	52.950	21.447	48.529
B3LYP/Z3Pol	0.2791	33.752	58.622	53.005	22.591	48.460
/Pol	0.2646	34.691	59.074	53.763	22.209	49.176
/aug-cc-pVTZ	0.2634	35.084	58.798	53.546	21.573	49.143
MP2/Z3Pol	0.2679	35.040	57.617	52.588	20.530	48.415
/Pol	0.2464	35.179	57.673	52.722	20.473	48.525
/aug-cc-pVTZ	0.2543	34.913	57.359	52.469	20.444	48.247
CCSD/Z3Pol	0.2904	35.072	57.498	53.482	20.712	48.684
/Pol	0.2655	34.906	57.364	53.660	20.854	48.643
/aug-cc-pVTZ	0.2762	34.574	56.903	53.228	20.737	48.235
CCSD(T)/Z3Pol	0.2777	34.787	57.161	52.759	20.530	48.236
/Pol	0.2521	34.758	57.077	53.002	20.586	48.279

Tabela D.6: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki furanu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	-52.44	-24.65	29.45	-28.58	8457	10030	3761	5224	2445	1911	8282
/Pol	-52.39	-29.74	28.31	-32.29	12590	12030	4490	6779	3070	2196	10640
/aug-cc-pVTZ	-52.68	-28.64	34.20	-28.27	11570	11070	4246	6483	3112	2208	10100
PBE0/Z3Pol	-53.60	-23.58	27.86	-29.59	8417	11060	5395	5379	2868	2889	9429
/Pol	-49.91	-28.12	26.70	-30.80	12420	13260	6571	6955	3586	3321	12000
/aug-cc-pVTZ	-50.36	-26.80	30.55	-27.97	11190	12260	6110	6539	3483	3233	11210
B3LYP/Z3Pol	-65.01	-29.81	32.31	-37.51	10770	13000	6469	6905	3667	3566	11700
/Pol	-59.76	-34.22	31.41	-37.54	15030	15340	7757	8632	4429	4035	14460
/aug-cc-pVTZ	-58.91	-32.58	34.83	-34.00	13510	14060	7056	7990	4200	3816	13330
MP2/Z3Pol	-64.31	-33.02	23.20	-44.48	10080	12350	5046	5957	3309	2806	10320
/Pol	-59.40	-36.74	20.78	-45.22	13780	13940	5982	7057	3857	2958	12290
/aug-cc-pVTZ	-56.97	-33.76	23.66	-40.24	11350	12270	5441	5929	3255	2720	10570
CCSD/Z3Pol	-77.97	-35.57	15.90	-58.58	10090	13210	6585	6081	3497	3362	11150
/Pol	-69.02	-37.04	14.84	-54.73	12990	14460	7118	6877	3841	3377	12550
/aug-cc-pVTZ	-65.56	-33.17	18.93	-47.88	10840	12790	6213	5962	3420	3073	10950
CCSD(T)/Z3Pol	-75.76	-34.01	18.55	-54.73	9790	12310	6066	6033	3326	3249	10790
/Pol	-67.70	-36.26	16.45	-52.51	13090	13920	6986	7088	3901	3491	12590

Tabela D.7: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki fosfolu (C_{2v}). Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_z	α_{xx}	α'_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	0.5123	51.540	73.417	88.388	32.098	71.115
/Pol	0.5124	53.825	74.109	89.677	31.138	72.537
/aug-cc-pVTZ	0.5106	53.853	73.981	89.901	31.289	72.578
PBE0/Z3Pol	0.5036	50.156	75.310	89.297	34.354	71.588
/Pol	0.4864	52.042	76.151	90.480	33.646	72.891
/aug-cc-pVTZ	0.4829	52.204	75.974	90.570	33.541	72.916
B3LYP/Z3Pol	0.5102	50.942	76.476	90.626	34.836	72.681
/Pol	0.4908	53.103	77.413	91.825	33.897	74.114
/aug-cc-pVTZ	0.4879	53.227	76.951	91.692	33.613	73.957
MP2/Z3Pol	0.5473	53.739	76.949	91.318	32.843	74.002
/Pol	0.5315	53.904	77.157	90.827	32.333	73.963
/aug-cc-pVTZ	0.5254	53.234	76.589	90.562	32.666	73.462
CCSD/Z3Pol	0.5100	54.396	77.379	93.263	33.846	75.013
/Pol	0.4931	53.850	77.198	92.545	33.749	74.531
/aug-cc-pVTZ	0.4908	53.135	76.522	92.153	34.012	73.937
CCSD(T)/Z3Pol	0.5020	53.693	76.442	91.495	32.963	73.877
/Pol	0.4832	53.459	76.359	90.910	32.701	73.576

Tabela D.8: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolarizowaność) cząsteczki fosfolu (C_{2v}). Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	-155.4	-121.7	20.62	-153.9	18790	11270	17460	7320	12850	3294	18890
/Pol	-195.6	-147.7	13.92	-197.7	28080	14150	21910	10290	16820	4447	25450
/aug-cc-pVTZ	-188.0	-141.9	19.59	-186.2	25260	12680	21380	8796	16230	3969	23460
PBE0/Z3Pol	-116.4	-98.42	12.28	-121.5	17320	12730	19140	7484	12050	4360	19390
/Pol	-137.4	-115.9	6.039	-148.3	25850	16040	23390	10480	15490	5630	25700
/aug-cc-pVTZ	-126.3	-106.7	11.60	-132.8	22640	14930	23220	9409	14630	5194	23850
B3LYP/Z3Pol	-135.9	-126.3	12.10	-150.0	22690	15620	24760	9880	16520	5390	25330
/Pol	-164.2	-147.3	5.063	-183.8	32600	19260	29190	13200	20350	6787	32350
/aug-cc-pVTZ	-155.5	-139.4	9.383	-171.3	28750	17620	28400	11770	19020	6158	29730
MP2/Z3Pol	-123.1	-138.4	23.16	-143.0	22020	14480	21020	9506	16180	4637	23630
/Pol	-131.6	-140.3	11.08	-156.5	30570	17530	24360	12620	18840	5833	29410
/aug-cc-pVTZ	-117.8	-126.5	16.62	-136.6	25810	16090	22650	11170	16650	5190	26110
CCSD/Z3Pol	-137.6	-156.4	33.84	-156.1	24080	16020	23300	10230	17520	5120	25830
/Pol	-145.4	-145.1	21.99	-161.1	30280	18290	25620	11990	18390	6066	29420
/aug-cc-pVTZ	-139.2	-130.3	26.20	-146.0	24680	15900	23050	9895	15790	5136	25050
CCSD(T)/Z3Pol	-116.3	-145.7	33.22	-137.2	22140	14390	21230	9437	16050	4458	23530
/Pol	-129.0	-141.1	21.09	-149.4	28710	16490	23840	11220	17370	5270	27350

Tabela D.9: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki fosfolu (C_s). Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_x	μ_z	$\bar{\mu}$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	-0.3164	-0.3035	0.4384	50.898	71.167	83.694	6.0722	30.533	68.586
/Pol	-0.3112	-0.3020	0.4336	52.267	71.431	84.638	6.2154	30.177	69.445
/aug-cc-pVTZ	-0.3082	-0.3101	0.4372	52.297	71.414	84.839	6.2991	30.354	69.517
PBE0/Z3Pol	-0.2774	-0.1998	0.3419	51.090	73.832	85.601	6.8109	32.596	70.174
/Pol	-0.2616	-0.1950	0.3263	52.389	74.528	86.849	7.0078	32.589	71.255
/aug-cc-pVTZ	-0.2584	-0.2015	0.3277	52.604	74.442	86.999	6.9899	32.487	71.348
B3LYP/Z3Pol	-0.2563	-0.1852	0.3162	51.787	74.950	86.755	6.8981	33.046	71.164
/Pol	-0.2431	-0.1842	0.3050	53.204	75.761	88.009	7.0363	32.918	72.325
/aug-cc-pVTZ	-0.2398	-0.1900	0.3059	53.419	75.405	87.924	7.0158	32.604	72.249
MP2/Z3Pol	-0.2902	-0.2095	0.3579	53.351	74.152	85.584	6.6544	30.561	71.029
/Pol	-0.2582	-0.1880	0.3194	53.587	74.319	85.784	6.6769	30.540	71.230
/aug-cc-pVTZ	-0.2586	-0.1941	0.3233	53.215	73.914	85.697	6.7858	30.811	70.942
CCSD/Z3Pol	-0.3000	-0.2526	0.3922	53.528	73.976	86.549	6.8139	31.186	71.351
/Pol	-0.2590	-0.2303	0.3466	53.169	73.821	86.388	6.6520	31.252	71.126
/aug-cc-pVTZ	-0.2674	-0.2400	0.3593	52.693	73.332	86.141	6.7227	31.464	70.722
CCSD(T)/Z3Pol	-0.2949	-0.2399	0.3802	52.986	73.419	85.529	6.7111	30.769	70.645
/Pol	-0.2534	-0.2173	0.3338	52.840	73.342	85.410	6.5556	30.697	70.531

Tabela D.10: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki fosfolu (C_s). Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{xxx}	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{zzz}	β_{yxx}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	-65.33	-30.12	-45.65	-21.93	-22.42	-9.480	82.90	13890	12170	15430	5161	5577	3450	13970
/Pol	-59.05	-38.46	-46.13	-24.51	-26.08	-10.64	87.00	17340	14670	17240	7016	6697	4091	16970
/aug-cc-pVTZ	-63.79	-36.89	-45.52	-25.65	-27.09	-14.13	90.37	16570	13970	17360	6670	6701	4073	16560
PBE0/Z3Pol	-60.76	5.916	-46.93	-3.823	-21.20	-6.928	58.58	15070	15080	21920	5693	6198	5321	17300
/Pol	-52.90	4.272	-45.62	-11.90	-23.25	-6.789	59.62	17980	18080	24250	7693	7279	6101	20490
/aug-cc-pVTZ	-54.98	5.290	-45.06	-10.17	-23.86	-7.972	59.73	17010	17370	24380	7256	7282	6015	19970
B3LYP/Z3Pol	-78.55	-1.427	-59.30	-15.19	-27.95	-14.39	85.58	19320	18240	27530	7346	7997	6567	21780
/Pol	-68.62	-8.322	-60.29	-22.27	-30.49	-15.25	88.44	22290	21670	29970	9641	9256	7433	25320
/aug-cc-pVTZ	-72.77	-12.60	-60.75	-21.58	-31.55	-17.35	93.00	20960	20480	29610	8977	9070	7188	24300
MP2/Z3Pol	-72.98	22.62	-48.95	-8.114	-28.04	-13.56	67.10	17770	16950	23960	6932	7212	6094	19830
/Pol	-64.60	9.897	-49.51	-14.38	-30.71	-14.45	72.30	20770	19780	25960	8961	8394	6796	22960
/aug-cc-pVTZ	-63.71	10.38	-47.88	-9.545	-25.72	-11.48	65.14	12810	17530	18490	6828	3913	5216	16150
CCSD/Z3Pol	-72.10	32.44	-51.10	-2.124	-27.43	-10.79	58.04	18310	18120	27290	6844	7568	6810	21230
/Pol	-61.81	15.52	-48.80	-8.487	-28.69	-11.24	62.13	19820	19900	26930	8104	8090	6986	22600
/aug-cc-pVTZ	-60.30	16.15	-44.79	-5.922	-26.56	-11.81	57.64	17380	17930	24930	7090	7426	6390	20410
CCSD(T)/Z3Pol	-71.74	24.25	-51.28	-6.267	-25.64	-7.858	61.44	17140	16330	25110	6311	6968	6071	19460
/Pol	-64.56	7.627	-51.16	-14.71	-28.22	-9.621	69.72	18380	17650	24890	7246	7203	5964	20350

Tabela D.11: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	0.3110	43.086	67.358	73.858	28.092	61.434
/Pol	0.2853	44.172	67.960	75.368	28.231	62.500
/aug-cc-pVTZ	0.2856	44.266	67.961	75.522	28.245	62.583
PBE0/Z3Pol	0.2216	42.729	69.610	74.956	29.914	62.432
/Pol	0.2037	43.614	70.493	76.574	30.379	63.560
/aug-cc-pVTZ	0.2048	43.925	70.419	76.572	30.047	63.639
B3LYP/Z3Pol	0.2041	43.201	70.653	76.078	30.528	63.311
/Pol	0.1900	44.290	71.598	77.643	30.779	64.510
/aug-cc-pVTZ	0.1895	44.630	71.266	77.463	30.215	64.453
MP2/Z3Pol	0.2095	45.151	70.548	76.319	28.721	64.006
/Pol	0.1733	45.040	70.969	76.481	29.079	64.163
/aug-cc-pVTZ	0.1782	44.716	70.590	76.277	29.137	63.861
CCSD/Z3Pol	0.2483	45.539	70.620	77.873	29.387	64.677
/Pol	0.2041	44.878	70.665	77.745	29.961	64.429
/aug-cc-pVTZ	0.2173	44.418	70.143	77.245	29.915	63.935
CCSD(T)/Z3Pol	0.2391	45.001	69.933	76.521	28.797	63.818
/Pol	0.1912	44.662	70.114	76.644	29.269	63.807

Tabela D.12: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki tiofenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	37.70	9.299	-6.244	24.45	9092	9959	10360	4626	4727	2447	10600
/Pol	40.13	8.893	-3.334	27.41	13460	12360	11920	6619	5937	2849	13710
/aug-cc-pVTZ	39.34	8.527	-2.218	27.39	12150	11400	11400	6049	5772	2648	12780
PBE0/Z3Pol	20.61	13.31	-1.836	19.25	9335	11410	13730	4973	5324	3711	12500
/Pol	18.27	11.82	0.989	18.68	13530	14140	16090	7029	6497	4409	15930
/aug-cc-pVTZ	17.41	10.90	0.563	17.32	11970	13190	14900	6359	6195	4021	14640
B3LYP/Z3Pol	22.39	16.68	0.619	23.81	11960	13680	16990	6421	6933	4520	15680
/Pol	23.94	14.57	4.196	25.62	16400	16760	18980	8752	8116	5181	19250
/aug-cc-pVTZ	26.26	15.29	4.025	27.35	14570	15310	17840	7771	7662	4725	17610
MP2/Z3Pol	2.982	12.39	-7.321	4.831	11100	12930	14170	5998	6336	3989	14170
/Pol	5.965	11.86	-1.191	9.980	15440	15270	15880	8192	7438	4490	17370
/aug-cc-pVTZ	6.312	11.60	-1.978	9.560	13270	13970	14680	7267	6807	4143	15670
CCSD/Z3Pol	-4.699	17.38	-15.53	-1.709	11940	14190	16410	6243	6907	4590	15600
/Pol	-0.343	14.36	-8.182	3.501	15230	16100	17140	7659	7459	4809	17670
/aug-cc-pVTZ	2.458	12.88	-7.821	4.510	12510	14200	15200	6410	6499	4197	15220
CCSD(T)/Z3Pol	-7.276	14.64	-14.67	-4.384	11270	13090	15210	6013	6470	4231	14600
/Pol	3.834	14.55	-7.168	6.730	15650	15910	17400	8096	7820	5113	18200

Dodatek E

Tabela E.1: Długości wiązań (\AA) w cząsteczkach $H - (CC')_n - H$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie 6-31G.

wiązanie	H_2C_2	H_2C_4	H_2C_6	H_2C_8	H_2C_{10}	H_2C_{12}	H_2C_{14}	H_2C_{16}	H_2C_{18}	H_2C_{20}	H_2C_{22}
$H - C$	1.0647	1.0645	1.0646	1.0647	1.0647	1.0648	1.0648	1.0648	1.0648	1.0648	1.0649
$C \equiv C$	1.2110	1.2176	1.2203	1.2211	1.2216	1.2218	1.2219	1.2220	1.2221	1.2221	1.2221
$C - C$		1.3682	1.3592	1.3567	1.3558	1.3554	1.3553	1.3552	1.3551	1.3551	1.3551
$C \equiv C$			1.2275	1.2311	1.2325	1.2332	1.2336	1.2339	1.2340	1.2341	1.2342
$C - C$				1.3491	1.3453	1.3434	1.3425	1.3420	1.3418	1.3417	1.3416
$C \equiv C$					1.2356	1.2372	1.2379	1.2383	1.2386	1.2388	1.2389
$C - C$						1.3416	1.3395	1.3382	1.3374	1.3370	1.3368
$C \equiv C$							1.2394	1.2403	1.2407	1.2409	1.2410
$C - C$								1.3376	1.3364	1.3354	1.3348
$C \equiv C$									1.2416	1.2421	1.2422
$C - C$										1.3354	1.3345
$C \equiv C$											1.2428

Tabela E.2: Długości wiązań (\AA) w cząsteczkach $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie 6-31G.

wiązanie	N_2C_2	N_2C_4	N_2C_6	N_2C_8	N_2C_{10}	N_2C_{12}	N_2C_{14}	N_2C_{16}	N_2C_{18}	N_2C_{20}	N_2C_{22}
$N \equiv C$	1.1746	1.1781	1.1797	1.1803	1.1806	1.1808	1.1809	1.1810	1.1811	1.1811	1.1812
$C - C$	1.3730	1.3633	1.3599	1.3590	1.3585	1.3583	1.3582	1.3581	1.3580	1.3580	1.3579
$C \equiv C$		1.2209	1.2263	1.2284	1.2294	1.2301	1.2305	1.2307	1.2309	1.2310	1.2311
$C - C$			1.3511	1.3466	1.3447	1.3439	1.3435	1.3433	1.3432	1.3432	1.3432
$C \equiv C$				1.2324	1.2348	1.2358	1.2364	1.2368	1.2371	1.2373	1.2375
$C - C$					1.3422	1.3399	1.3385	1.3377	1.3373	1.3371	1.3370
$C \equiv C$						1.2377	1.2389	1.2394	1.2398	1.2400	1.2402
$C - C$							1.3379	1.3365	1.3355	1.3349	1.3346
$C \equiv C$								1.2404	1.2411	1.2414	1.2416
$C - C$									1.3354	1.3345	1.3338
$C \equiv C$										1.2421	1.2424
$C - C$											1.3340

Tabela E.3: Długości wiązań (\AA) w cząsteczkach $P \equiv (CC')_n \equiv P$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie 6-31G.

wiązanie	P_2C_2	P_2C_4	P_2C_6	P_2C_8	P_2C_{10}	P_2C_{12}	P_2C_{14}	P_2C_{16}	P_2C_{18}	P_2C_{20}	P_2C_{22}
$P \equiv C$	1.6016	1.5995	1.5997	1.5999	1.6001	1.6002	1.6003	1.6004	1.6004	1.6004	1.6004
$C' - C$	1.3394	1.3359	1.3360	1.3361	1.3361	1.3360	1.3360	1.3360	1.3359	1.3359	1.3359
$C \equiv C$		1.2459	1.2444	1.2444	1.2446	1.2448	1.2449	1.2451	1.2451	1.2452	1.2452
$C' - C$			1.3323	1.3324	1.3321	1.3320	1.3319	1.3320	1.3320	1.3320	1.3320
$C \equiv C$				1.2430	1.2431	1.2430	1.2431	1.2432	1.2433	1.2434	1.2435
$C' - C$					1.3329	1.3326	1.3321	1.3319	1.3317	1.3317	1.3317
$C \equiv C$						1.2434	1.2435	1.2434	1.2434	1.2435	1.2435
$C' - C$							1.3327	1.3324	1.3320	1.3317	1.3315
$C \equiv C$								1.2438	1.2439	1.2438	1.2438
$C' - C$									1.3324	1.3321	1.3317
$C \equiv C$										1.2442	1.2442
$C' - C$											1.3321

Dodatek F

Tabela F.1: Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą SCF w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
H_2C_2	5.311	18.92	31.91	12.99	23.25	0.447	0.304	0.146	0.416
H_2C_4	10.45	30.35	85.57	55.22	48.76	0.581	2.25	0.364	1.05
H_2C_6	16.33	41.55	167.5	126.0	83.53	0.714	8.56	0.632	2.60
H_2C_8	22.96	52.68	276.9	224.2	127.4	0.842	25.4	0.920	6.27
H_2C_{10}	30.27	63.79	412.4	348.6	180.0	0.967	62.3	1.22	14.0
H_2C_{12}	38.19	74.89	572.1	497.2	240.6	1.09	132	1.54	28.2
H_2C_{14}	46.62	85.99	753.7	667.7	308.6	1.22	251	1.86	52.3
H_2C_{16}	55.52	97.08	954.4	857.3	382.9	1.34	434	2.20	89.3
H_2C_{18}	64.83	108.2	1172	1064	462.8	1.47	697	2.55	142
H_2C_{20}	74.48	119.3	1404	1285	547.5	1.59	1050	2.90	213
H_2C_{22}	84.45	130.3	1647	1517	635.9	1.72	1510	3.27	306

Tabela F.2: Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą SCF w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
H_2C_2	5.423	19.32	31.90	12.58	23.51	0.674	0.321	0.181	0.569
H_2C_4	10.68	30.68	85.75	55.07	49.04	0.780	2.16	0.458	1.21
H_2C_6	16.74	41.90	168.0	126.1	83.93	0.936	8.33	0.795	2.80
H_2C_8	23.62	53.03	277.8	224.8	128.0	1.08	25.0	1.14	6.49
H_2C_{10}	31.21	64.15	414.0	349.9	180.8	1.23	61.4	1.51	14.1
H_2C_{12}	39.43	75.26	574.7	499.4	241.7	1.37	131	1.88	28.4

Tabela F.3: Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
H_2C_2	4.838	18.81	31.89	13.08	23.17	0.490	0.379	0.176	0.478
H_2C_4	9.519	29.92	88.79	58.87	49.54	0.619	2.80	0.424	1.23
H_2C_6	14.86	40.81	182.4	141.6	88.01	0.756	10.9	0.760	3.19
H_2C_8	20.95	51.63	315.7	264.1	139.7	0.890	35.0	1.18	8.42
H_2C_{10}	27.74	62.42	491.7	429.3	205.5	1.02	93.2	1.63	20.5
H_2C_{12}	35.19	73.19	712.2	639.0	286.2	1.15	218	2.10	45.9
H_2C_{14}	43.25	83.96	978.2	894.2	382.0	1.27	463	2.63	95.4
H_2C_{16}	51.88	94.73	1290	1195	493.2	1.41	912	3.28	186
H_2C_{18}	61.04	105.5	1646	1541	619.0	1.54	1680	3.96	340
H_2C_{20}	70.69	116.2	2047	1931	759.8	1.66	2890	4.52	583
H_2C_{22}	80.82	127.0	2490	2363	914.7	1.80	4780	5.43	961

Tabela F.4: Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
H_2C_2	4.913	19.27	32.01	12.74	23.52	0.753	0.432	0.217	0.662
H_2C_4	9.656	30.31	89.53	59.22	50.05	0.862	2.63	0.539	1.42
H_2C_6	15.10	41.21	184.0	142.8	88.81	1.03	10.8	1.00	3.51
H_2C_8	21.33	52.02	318.6	266.6	140.9	1.19	34.4	1.51	8.72
H_2C_{10}	28.30	62.82	496.5	433.7	207.4	1.35	91.8	2.12	20.8
H_2C_{12}	35.94	73.60	719.6	646.0	288.9	1.50	216	2.76	46.2

Tabela F.5: Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$.

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
H_2C_2	4.689	19.09	32.48	13.39	23.55	0.604	0.455	0.223	0.592
H_2C_4	9.132	30.37	90.19	59.82	50.31	0.758	3.18	0.529	1.46
H_2C_6	14.13	41.39	185.5	144.1	89.43	0.931	12.5	0.995	3.79
H_2C_8	19.79	52.34	321.7	269.4	142.1	1.09	39.1	1.53	9.63
H_2C_{10}	26.10	63.25	502.1	438.9	209.5	1.26	104	2.21	23.2
H_2C_{12}	33.01	74.15	728.8	654.7	292.4	1.41	237	2.80	50.4
H_2C_{14}	40.48	85.05	1003	918.0	391.0	1.58	511	3.78	106
H_2C_{16}	48.47	95.94	1326	1230	506.0	1.74	998	4.68	204
H_2C_{18}	56.95	106.8	1697	1590	636.9	1.89	1820	5.37	369
H_2C_{20}	65.89	117.7	2115	1997	783.5	2.04	3140	6.07	634
H_2C_{22}	75.28	128.6	2580	2451	945.7	2.19	5190	6.91	1040

Tabela F.6: Własności elektryczne cząsteczek $H - (CC)_n - H$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$.

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
H_2C_2	4.759	19.71	32.63	12.92	24.02	0.898	0.520	0.267	0.797
H_2C_4	9.253	30.95	90.96	60.01	50.95	1.02	3.13	0.670	1.71
H_2C_6	14.34	42.03	187.2	145.2	90.42	1.28	13.2	1.40	4.44
H_2C_8	20.13	53.00	324.7	271.7	143.6	1.42	37.3	1.85	9.70
H_2C_{10}	26.58	63.96	507.0	443.0	211.6	1.63	100	2.72	23.0
H_2C_{12}	33.66	74.91	736.3	661.4	295.4	1.81	233	3.54	50.4

Tabela F.7: Własności elektryczne cząsteczek $H-(CC)_n-H$ obliczone metodą CCSD w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
H_2C_2	4.669	18.85	30.87	12.02	22.86	0.479	0.430	0.175	0.481
H_2C_4	9.148	30.38	81.28	50.90	47.35	0.652	3.32	0.431	1.36
H_2C_6	14.20	41.67	157.6	115.9	80.31	0.819	13.7	0.766	3.79
H_2C_8	19.86	52.88	258.2	205.3	121.3	0.979	42.1	1.14	9.85
H_2C_{10}	26.06	64.08	381.8	317.7	170.0	1.14	104	1.55	22.6
H_2C_{12}	32.72	75.26	526.0	450.7	225.5	1.29	220	2.00	46.3
H_2C_{14}	39.77	86.44	688.4	602.0	287.1	1.45	411	2.48	85.0
H_2C_{16}	47.17	97.62	866.3	768.7	353.9	1.61	699	2.99	143
H_2C_{18}	54.84	108.8	1057	948.2	424.9	1.76	1100	3.54	224
H_2C_{20}	62.77	120.0	1260	1140	500.0	1.92	1630	4.11	330
H_2C_{22}	70.90	131.1	1471	1340	577.7	2.08	2280	4.71	461

Tabela F.8: Własności elektryczne cząsteczek $H-(CC)_n-H$ obliczone metodą CCSD w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
H_2C_2	4.759	18.53	31.03	12.50	22.70	0.653	0.420	0.197	0.590
H_2C_4	9.348	29.73	82.49	52.76	47.32	0.809	3.05	0.499	1.44
H_2C_6	14.55	40.73	160.9	120.2	80.79	0.997	13.0	0.883	3.84
H_2C_8	20.41	51.66	265.3	213.6	122.9	1.17	40.8	1.30	9.82
H_2C_{10}	26.84	62.57	394.1	331.5	173.1	1.35	103	1.76	22.7
H_2C_{12}	33.76	73.47	545.3	471.8	230.8	1.53	219	2.24	46.4

Tabela F.9: Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą SCF w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
N_2C_2	-6.825	21.92	54.62	32.70	32.82	0.171	0.605	0.087	0.282
N_2C_4	-14.61	32.92	120.2	87.28	62.01	0.298	3.14	0.183	0.933
N_2C_6	-24.06	44.01	213.8	169.8	100.6	0.424	11.7	0.304	2.81
N_2C_8	-34.91	55.08	334.4	279.3	148.2	0.551	33.6	0.463	7.38
N_2C_{10}	-46.94	66.15	480.7	414.6	204.3	0.677	80.4	0.656	17.0
N_2C_{12}	-59.99	77.23	650.2	573.0	268.2	0.803	166	0.875	34.3
N_2C_{14}	-73.94	88.32	840.6	752.3	339.1	0.929	308	1.12	63.0
N_2C_{16}	-88.67	99.41	1049	949.6	415.9	1.06	521	1.39	106
N_2C_{18}	-104.1	110.5	1274	1164	498.3	1.18	821	1.68	166
N_2C_{20}	-120.1	121.6	1511	1389	584.7	1.31	1220	1.99	246
N_2C_{22}	-136.6	132.7	1761	1628	675.5	1.43	1720	2.32	347

Tabela F.10: Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą SCF w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
N_2C_2	-6.787	21.73	55.78	34.05	33.08	0.241	0.691	0.118	0.361
N_2C_4	-14.41	32.76	122.0	89.24	62.51	0.393	3.36	0.234	1.07
N_2C_6	-23.64	43.89	216.2	172.3	101.3	0.541	12.1	0.382	3.01
N_2C_8	-34.22	54.99	337.6	282.6	149.2	0.690	34.1	0.570	7.64
N_2C_{10}	-45.98	66.10	484.8	418.7	205.7	0.839	80.7	0.789	17.2
N_2C_{12}	-58.73	77.20	655.7	578.5	270.0	0.987	166	1.04	34.6

Tabela F.11: Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$.

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
N_2C_2	-6.674	22.00	56.51	34.51	33.50	0.185	0.791	0.102	0.339
N_2C_4	-13.96	32.72	130.0	97.28	65.15	0.317	4.15	0.218	1.17
N_2C_6	-22.89	43.49	241.3	197.8	109.4	0.454	16.1	0.364	3.75
N_2C_8	-33.30	54.24	393.7	339.5	167.4	0.575	49.3	0.567	10.6
N_2C_{10}	-45.04	65.00	589.9	524.9	240.0	0.692	128	0.810	26.6
N_2C_{12}	-58.00	75.75	831.2	755.5	327.6	0.839	294	1.13	60.2
N_2C_{14}	-72.10	86.51	1118	1031	430.3	0.966	611	1.48	124
N_2C_{16}	-87.27	97.27	1451	1354	548.5	1.10	1170	1.88	236
N_2C_{18}	-103.4	108.0	1829	1721	681.7	1.23	2110	2.33	425
N_2C_{20}	-120.5	118.8	2250	2131	829.2	1.36	3580	2.83	719
N_2C_{22}	-138.5	129.5	2713	2584	990.7	1.49	5810	3.38	1170

Tabela F.12: Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$.

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
N_2C_2	-6.595	21.86	58.21	36.35	33.98	0.282	0.925	0.151	0.456
N_2C_4	-13.70	32.60	133.0	100.4	66.07	0.442	4.53	0.307	1.39
N_2C_6	-22.36	43.42	245.8	202.4	110.9	0.597	16.6	0.490	4.03
N_2C_8	-32.47	54.20	400.4	346.2	169.6	0.758	50.1	0.749	11.0
N_2C_{10}	-43.89	64.98	599.2	534.2	243.1	0.918	129	1.06	27.1
N_2C_{12}	-56.50	75.75	844.0	768.3	331.8	1.08	294	1.44	60.5

Tabela F.13: Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
N_2C_2	-6.945	22.23	57.35	35.12	33.94	0.238	0.908	0.128	0.411
N_2C_4	-14.54	33.07	132.0	98.93	66.05	0.372	4.59	0.277	1.34
N_2C_6	-23.86	43.96	245.4	201.4	111.1	0.528	17.4	0.459	4.13
N_2C_8	-34.76	54.83	401.3	346.5	170.3	0.687	52.7	0.712	11.5
N_2C_{10}	-47.08	65.71	602.5	536.8	244.6	0.836	136	1.02	28.5
N_2C_{12}	-60.69	76.58	851.0	774.4	334.7	0.992	312	1.40	64.0
N_2C_{14}	-75.54	87.46	1148	1061	441.0	1.16	649	1.85	132
N_2C_{16}	-91.53	98.34	1493	1395	563.2	1.31	1250	2.34	253
N_2C_{18}	-108.6	109.2	1886	1777	701.5	1.47	2260	2.90	455
N_2C_{20}	-126.7	120.1	2327	2207	855.7	1.62	3870	3.51	778
N_2C_{22}	-145.7	131.0	2814	2683	1025	1.78	6320	4.18	1270

Tabela F.14: Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
N_2C_2	-6.874	22.19	59.16	36.97	34.51	0.327	1.06	0.187	0.536
N_2C_4	-14.29	33.08	135.3	102.2	67.15	0.515	5.06	0.387	1.60
N_2C_6	-23.34	44.06	250.0	205.9	112.7	0.698	18.0	0.603	4.45
N_2C_8	-33.95	55.00	408.1	353.1	172.7	0.891	53.6	0.921	11.9
N_2C_{10}	-45.95	65.93	612.0	546.1	248.0	1.08	137	1.30	29.0
N_2C_{12}	-59.23	76.87	864.0	787.1	339.3	1.27	311	1.74	64.3

Tabela F.15: Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą CCSD w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
N_2C_2	-7.330	22.71	52.81	30.10	32.74	0.200	1.02	0.119	0.406
N_2C_4	-15.01	33.76	114.4	80.64	60.64	0.350	5.37	0.254	1.46
N_2C_6	-24.14	44.92	201.1	156.2	96.98	0.504	20.2	0.438	4.66
N_2C_8	-34.46	56.07	311.7	255.6	141.3	0.660	57.8	0.688	12.5
N_2C_{10}	-45.79	67.22	444.5	377.3	193.0	0.816	136	0.998	28.4
N_2C_{12}	-57.95	78.38	597.1	518.7	251.3	0.973	278	1.36	57.2
N_2C_{14}	-70.83	89.55	766.9	677.4	315.3	1.13	504	1.78	103
N_2C_{16}	-84.32	100.7	951.3	850.6	384.2	1.29	835	2.24	169
N_2C_{18}	-98.34	111.9	1148	1036	457.3	1.44	1290	2.75	261
N_2C_{20}	-112.8	123.1	1355	1232	533.7	1.60	1870	3.30	377
N_2C_{22}	-127.6	134.2	1570	1436	612.8	1.76	2590	3.88	522

Tabela F.16: Własności elektryczne cząsteczek $N \equiv (CC)_n \equiv N$ obliczone metodą CCSD w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
N_2C_2	-6.896	21.82	54.37	32.55	32.67	0.265	1.07	0.147	0.473
N_2C_4	-14.16	32.61	118.0	85.39	61.07	0.438	5.50	0.299	1.57
N_2C_6	-22.80	43.51	208.0	164.5	98.34	0.611	20.4	0.504	4.81
N_2C_8	-32.60	54.39	323.5	269.1	144.1	0.786	58.4	0.773	12.7
N_2C_{10}	-43.40	65.28	462.6	397.3	197.7	0.962	138	1.10	29.0
N_2C_{12}	-55.04	76.16	623.1	546.9	258.5	1.14	283	1.48	58.4

Tabela F.17: Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą SCF w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
P_2C_2	4.971	53.05	173.6	120.6	93.23	1.22	6.85	1.21	2.99
P_2C_4	7.829	64.15	311.0	246.9	146.4	1.31	27.0	2.00	7.70
P_2C_6	10.66	75.33	475.4	400.1	208.7	1.56	81.0	2.75	19.2
P_2C_8	13.63	86.36	663.0	576.6	278.6	1.62	191	3.43	41.8
P_2C_{10}	16.72	97.48	870.1	772.6	355.0	1.79	377	4.10	79.6
P_2C_{12}	19.94	108.6	1094	985.4	437.1	1.90	656	4.69	136
P_2C_{14}	23.28	119.7	1331	1211	523.5	2.05	1040	5.29	213
P_2C_{16}	26.73	130.7	1580	1449	613.8	2.17	1530	5.82	312
P_2C_{18}	30.27	141.8	1839	1697	707.5	2.30	2140	6.37	434
P_2C_{20}	33.90	152.9	2105	1952	803.6	2.43	2860	6.86	579
P_2C_{22}	37.60	164.0	2378	2214	902.0	2.56	3680	7.37	743

Tabela F.18: Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą SCF w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
P_2C_2	5.755	53.61	179.1	125.5	95.44	1.59	6.76	1.65	3.52
P_2C_4	9.369	64.91	317.1	252.2	149.0	1.93	27.3	2.59	8.56
P_2C_6	13.22	75.99	482.7	406.7	211.6	2.08	82.4	3.52	20.4
P_2C_8	17.41	87.08	671.7	584.6	282.0	2.23	193	4.37	43.3
P_2C_{10}	21.90	98.17	880.4	782.2	358.9	2.38	379	5.15	81.2
P_2C_{12}	26.65	109.3	1106	996.7	441.5	2.53	658	5.88	138

Tabela F.19: Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$.

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
P_2C_2	3.733	51.67	169.6	117.9	90.98	1.17	6.40	1.12	2.80
P_2C_4	5.722	62.56	321.8	259.2	149.0	1.28	22.5	2.03	6.81
P_2C_6	7.514	73.43	523.2	449.8	223.4	1.54	77.6	3.02	18.8
P_2C_8	9.283	84.16	774.1	689.9	314.1	1.60	192	4.09	42.5
P_2C_{10}	11.06	94.97	1074	979.0	421.3	1.80	457	5.26	96.6
P_2C_{12}	12.85	105.7	1422	1316	544.5	1.89	977	6.43	202
P_2C_{14}	14.68	116.5	1817	1701	683.3	2.06	1900	7.70	387
P_2C_{16}	16.53	127.2	2256	2129	836.8	2.17	3440	8.93	696
P_2C_{18}	18.41	138.0	2738	2600	1005	2.32	5840	10.3	1180
P_2C_{20}	20.32	148.8	3259	3110	1186	2.44	9380	11.5	1890
P_2C_{22}	22.26	159.5	3818	3659	1379	2.59	14400	12.9	2890

Tabela F.20: Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą DFT (funkcjonał PBE0) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, $(\gamma * 10^4)$.

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
P_2C_2	4.472	52.17	176.3	124.1	93.55	1.59	6.39	1.59	3.40
P_2C_4	7.059	63.18	331.1	267.9	152.5	1.94	22.8	2.73	7.78
P_2C_6	9.629	73.99	536.1	462.1	228.0	2.13	72.0	4.09	18.8
P_2C_8	12.35	84.77	791.3	706.5	320.3	2.31	194	5.53	44.5
P_2C_{10}	15.22	95.55	1097	1001	429.4	2.47	461	7.04	99.1
P_2C_{12}	18.23	106.3	1451	1345	554.5	2.64	983	8.62	205

Tabela F.21: Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
P_2C_2	3.491	52.28	171.3	119.0	91.95	1.44	7.60	1.46	3.46
P_2C_4	5.296	63.31	325.8	262.5	150.8	1.57	25.7	2.64	8.09
P_2C_6	6.856	74.34	531.3	457.0	226.7	1.90	77.7	3.98	19.7
P_2C_8	8.352	85.17	788.5	703.3	319.6	1.96	207	5.40	46.8
P_2C_{10}	9.818	96.12	1098	1002	430.1	2.22	487	6.99	104
P_2C_{12}	11.28	107.0	1458	1351	557.3	2.32	1040	8.56	215
P_2C_{14}	12.73	117.9	1869	1751	701.6	2.53	2020	10.3	414
P_2C_{16}	14.19	128.7	2328	2199	861.8	2.66	3680	12.0	747
P_2C_{18}	15.65	139.6	2834	2694	1038	2.85	6290	13.8	1270
P_2C_{20}	17.12	150.5	3383	3233	1228	3.00	10200	15.4	2050
P_2C_{22}	18.58	161.4	3975	3814	1433	3.17	15900	17.3	3200

Tabela F.22: Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą DFT (funkcjonał B3LYP) w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
P_2C_2	4.555	53.20	177.4	124.2	94.60	1.86	7.57	1.98	4.09
P_2C_4	6.473	64.26	335.2	270.9	154.6	2.33	25.7	3.52	9.20
P_2C_6	8.686	75.24	544.3	469.1	231.6	2.57	79.7	5.33	21.6
P_2C_8	10.99	86.20	805.9	719.7	326.1	2.79	209	7.23	49.1
P_2C_{10}	13.37	97.14	1120	1023	438.1	3.00	491	9.23	107
P_2C_{12}	15.84	108.1	1487	1379	567.7	3.20	1040	11.3	219

Tabela F.23: Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą CCSD w bazie Z3Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

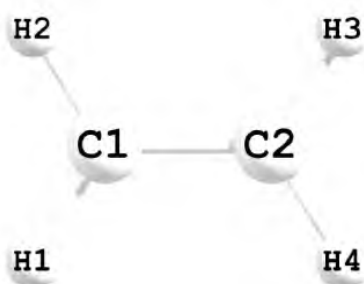
cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
P_2C_2	3.481	54.00	156.9	102.9	88.30	1.29	12.6	1.21	4.18
P_2C_4	5.786	65.25	278.6	213.4	136.4	1.45	50.3	2.06	12.5
P_2C_6	8.030	76.49	423.9	347.4	192.3	1.71	145	2.90	32.2
P_2C_8	10.36	87.61	589.0	501.4	254.7	1.82	326	3.68	69.1
P_2C_{10}	12.79	98.81	770.4	671.6	322.7	2.02	620	4.49	129
P_2C_{12}	15.33	110.0	965.3	855.3	395.1	2.15	1050	5.21	215
P_2C_{14}	17.96	121.1	1171	1050	471.1	2.33	1610	5.99	328
P_2C_{16}	20.68	132.3	1385	1253	549.9	2.48	2320	6.69	471
P_2C_{18}	23.46	143.5	1606	1463	631.0	2.65	3160	7.45	639
P_2C_{20}	26.30	154.6	1833	1678	714.1	2.80	4140	8.15	836
P_2C_{22}	29.18	165.8	2064	1898	798.4	2.96	5220	8.91	1050

Tabela F.24: Własności elektryczne cząsteczek $P \equiv (CC)_n \equiv P$ obliczone metodą CCSD w bazie Pol. Wyniki w jednostkach atomowych, ($\gamma * 10^4$).

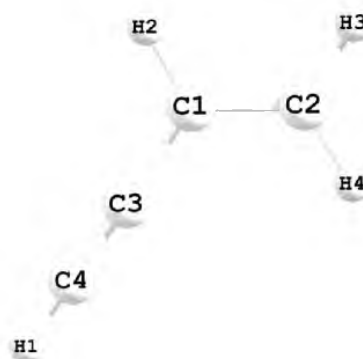
cząsteczka	Θ	α_{xx}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{zzzz}	γ_{xxzz}	$\bar{\gamma}$
P_2C_2	4.363	51.92	163.1	111.2	88.98	1.63	11.3	1.54	4.36
P_2C_4	7.292	63.06	289.4	226.3	138.5	1.97	47.7	2.50	12.6
P_2C_6	10.34	73.97	441.6	367.6	196.5	2.16	142	3.48	32.3
P_2C_8	13.62	84.86	615.5	530.6	261.7	2.34	325	4.41	69.8
P_2C_{10}	17.12	95.74	807.4	711.7	333.0	2.52	627	5.29	131
P_2C_{12}	20.83	106.6	1014	907.4	409.1	2.70	1070	6.13	220

Dodatek G

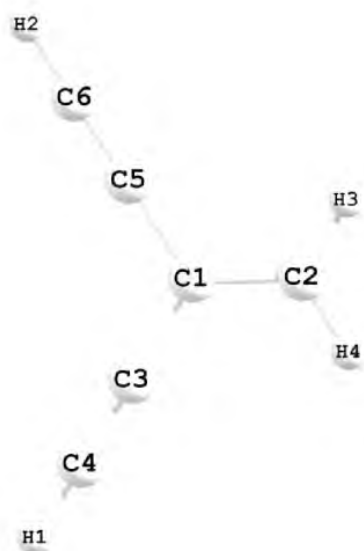
Rysunek G.1: Struktury geometryczne: etylen, acetyloetylen, gem-diacetyloetylen, cis-diacetyloetylen, trans-diacetyloetylen oraz triacetyloetylen.



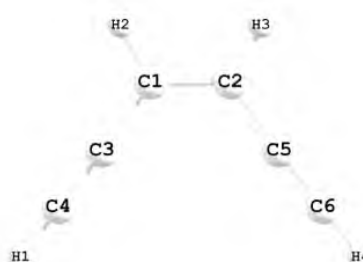
(a) etylen



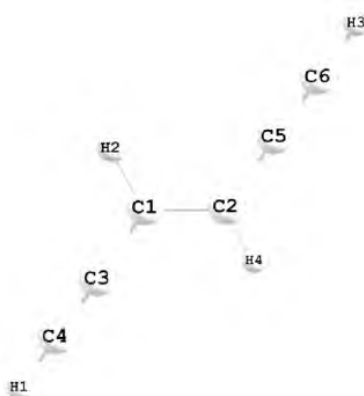
(b) acetyloetylen



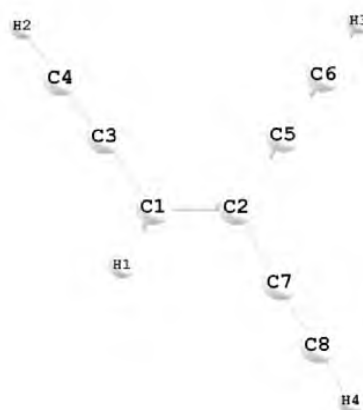
(c) gem-diacetyloetylen



(d) cis-diacetyloetylen

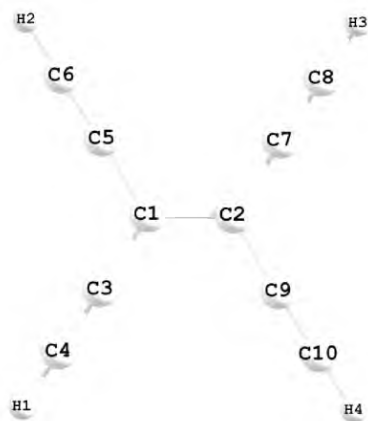


(e) trans-diacetyloetylen

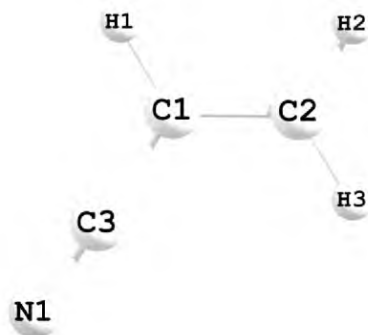


(f) triacetyloetylen

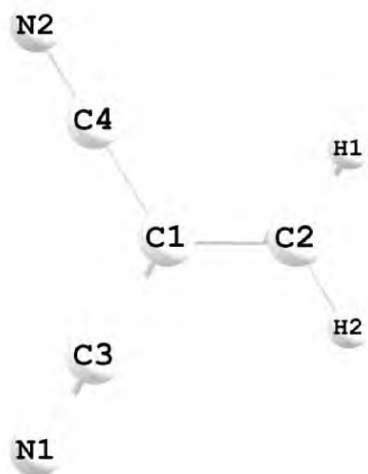
Rysunek G.2: Struktury geometryczne: TEE, cyjanoetylenu, gem-dicyjanoetylenu, cis-dicyjanoetylenu, trans-dicyjanoetylenu oraz tricyjanoetylenu .



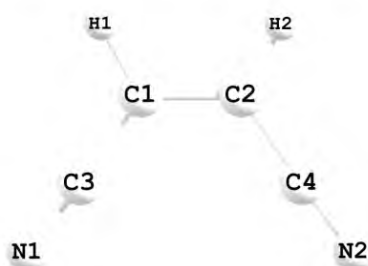
(a) tetraacetyloetylen



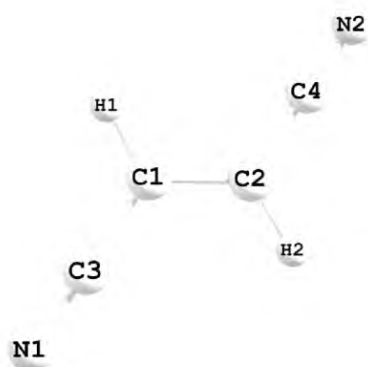
(b) cyjanoetylen



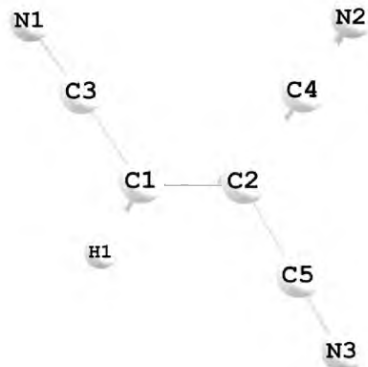
(c) gem-dicyjanoetylen



(d) cis-dicyjanoetylen

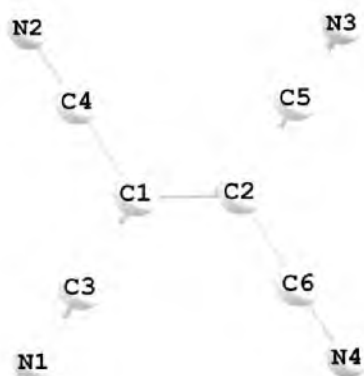


(e) trans-dicyjanoetylen

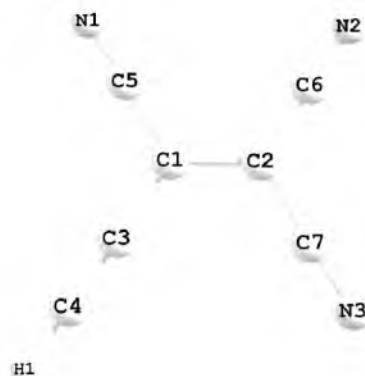


(f) tricyjanoetylen

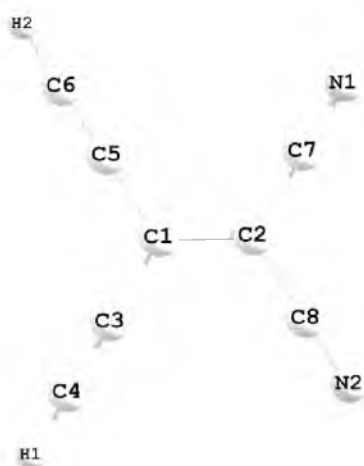
Rysunek G.3: Struktury geometryczne: TCNE, acetylotricyanoetylen, gem-DCDAE, cis-DCDAE, trans-DCDAE oraz triacetylocyanoetylen.



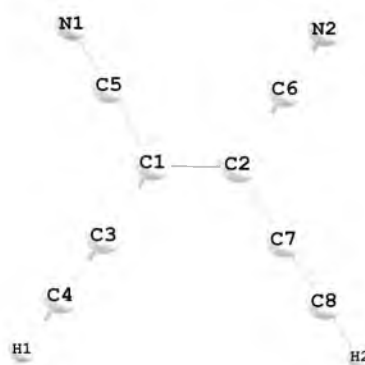
(a) tetracyanoetylen



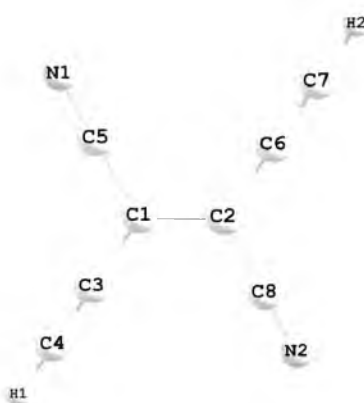
(b) acetylotricyanoetylen



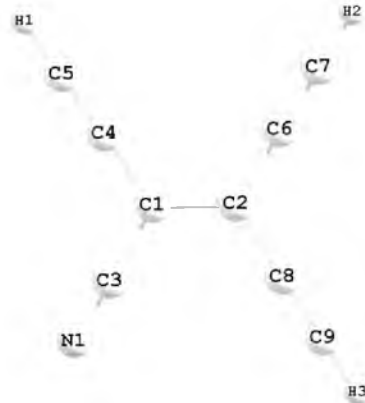
(c) gem-diacetylodicyanoetylen



(d) cis-diacetylodicyanoetylen



(e) trans-diacetylodicyanoetylen



(f) triacetylocyanoetylen

Tabela G.1: Długości wiązań oraz kąty walencyjne w cząsteczce etylenu obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3241	H1-C1-C2	121.74
C1-H1	1.0826	H1-C1-H2	116.52

Tabela G.2: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce acetyloetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3339	C3-C1-C2	124.60
C1-C3	1.4204	C4-C3-C1	178.16
C3-C4	1.2024	H1-C4-C3	179.42
C1-H2	1.0851	H2-C1-C2	119.56
C4-H1	1.0610	C1-C2-H3	121.63
C2-H3	1.0812	C1-C2-H4	120.79
C2-H4	1.0808		

Tabela G.3: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce gem-diacetyloetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3435	C3-C1-C2	121.69
C1-C3	1.4311	C4-C3-C1	179.24
C3-C4	1.2006	H2-C4-C3	179.88
C4-H1	1.0612	C3-C1-C5	116.62
C2-H3	1.0797	C1-C2-H3	120.75
		H3-C2-H4	118.51

Tabela G.4: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce cis-diacetyloetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3475	C3-C1-C2	125.52
C1-C3	1.4127	C4-C3-C1	177.91
C3-C4	1.2029	H1-C4-C3	179.17
C4-H1	1.0611	H2-C1-C2	118.11
C1-H2	1.0837		

Tabela G.5: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce trans-diacetyloetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3462	C3-C1-C2	123.87
C1-C3	1.4134	C4-C3-C1	178.16
C3-C4	1.2032	H1-C4-C3	179.52
C4-H1	1.0612	H2-C1-C2	119.32
C1-H2	1.0840		

Tabela G.6: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce triacetyloetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3598	C3-C1-C2	125.04
C1-C3	1.4068	C4-C3-C1	177.68
C3-C4	1.2036	C1-C2-C5	122.58
C2-C5	1.4239	C2-C5-C6	178.92
C5-C6	1.2010	C1-C2-C7	120.42
C2-C7	1.4257	C2-C7-C8	179.18
C7-C8	1.2013	H1-C1-C2	117.87
C1-H1	1.0829	H2-C4-C3	179.18
C4-H2	1.0612	H3-C6-C5	179.60
C6-H3	1.0613	H4-C8-C7	179.93
C8-H4	1.0613		

Tabela G.7: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce tetraacetyloetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3761	C3-C1-C2	121.59
C1-C3	1.4198	C2-C3-C4	178.36
C3-C4	1.2016	C3-C4-H1	179.49
C4-H1	1.0613		

Tabela G.8: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce cyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3310	C3-C1-C2	123.18
C1-C3	1.4259	C1-C3-N1	178.62
C3-N1	1.1527	H1-C1-C2	121.16
C1-H1	1.0829	C1-C2-H2	120.61
C2-H2	1.0805	C1-C2-H3	121.75
C2-H3	1.0808		

Tabela G.9: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce gem-dicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3389	C3-C1-C2	121.63
C1-C3	1.4338	C1-C3-N1	179.74
C3-N1	1.2006	C1-C2-H1	120.71
C2-H1	1.0797		

Tabela G.10: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce cis-dicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3401	C3-C1-C2	124.69
C1-C3	1.4203	C1-C3-N1	177.66
C3-N1	1.1525	H1-C1-C2	119.32
C1-H1	1.0820		

Tabela G.11: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce trans-dicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3397	C3-C1-C2	122.41
C1-C3	1.4204	C1-C3-N1	178.59
C3-N1	1.1527	H1-C1-C2	121.00
C1-H1	1.0823		

Tabela G.12: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce tricyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3505	C3-C1-C2	123.92
C1-C3	1.4149	C4-C2-C1	122.88
C2-C4	1.4286	C5-C2-C1	120.25
C2-C5	1.4296	N1-C3-C1	177.63
C1-H1	1.0820	N2-C4-C2	179.24
C3-N1	1.1529	N3-C5-C2	179.91
C4-N2	1.1512	H1-C1-C2	119.28
C5-N3	1.1514		

Tabela G.13: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce tetracyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3641	C3-C1-C2	121.59
C1-C3	1.4248	C1-C3-N1	178.94
C3-N1	1.1518		

Tabela G.14: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce acetylotricyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3682	C3-C1-C2	122.73
C1-C3	1.4122	C4-C3-C1	178.99
C3-C4	1.2007	C5-C1-C2	120.39
C1-C5	1.4295	C1-C2-C6	122.06
C2-C6	1.4241	C1-C2-C7	121.00
C2-C7	1.4245	H1-C4-C3	179.46
C4-H1	1.0630	N1-C5-C1	178.44
C5-N1	1.1517	N2-C6-C2	178.90
C6-N2	1.1521	N3-C7-C2	179.33
C7-N3	1.1521		

Tabela G.15: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce gem-diacetylodicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3727	C3-C1-C2	121.29
C1-C3	1.4172	C4-C3-C1	179.17
C3-C4	1.2007	C1-C2-C7	121.50
C2-C7	1.4236	H1-C4-C3	179.33
H1-C4	1.0624	N1-C7-C2	179.24
C7-N1	1.1526		

Tabela G.16: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce cis-diacetylodicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3706	C3-C1-C2	122.63
C1-C3	1.4143	C4-C3-C1	178.34
C3-C4	1.2010	C5-C1-C2	120.73
C1-C5	1.4288	H1-C4-C3	179.70
H1-C4	1.0622	N1-C5-C1	178.36
N1-C5	1.1522		

Tabela G.17: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce trans-diacetylodicyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3709	C3-C1-C2	123.13
C1-C3	1.4139	C4-C3-C1	180.00
C3-C4	1.2009	C5-C1-C2	119.89
C1-C5	1.4289	H1-C4-C3	180.00
H1-C4	1.0623	N1-C5-C1	180.00
N1-C5	1.1521		

Tabela G.18: Długości wiązań oraz kąty w cząsteczce triacetylocyjanoetyleny obliczone metodą DFT(B3LYP) w bazie cc-pVTZ.

wiązanie	Å	kąt	stopień
C1-C2	1.3739	C3-C1-C2	120.25
C1-C3	1.4281	C4-C1-C2	123.06
C1-C4	1.4154	C5-C4-C1	178.37
C4-C5	1.2014	C1-C2-C6	121.27
C2-C6	1.4188	C1-C2-C7	120.42
C6-C7	1.2011	C1-C2-C8	121.58
C2-C8	1.4187	C2-C6-C7	178.46
C8-C9	1.2010	C2-C8-C9	179.05
N1-C3	1.1527	N1-C3-C1	178.63
H1-C5	1.0617	H1-C5-C4	179.64
H2-C7	1.0618	H2-C7-C6	179.58
H3-C9	1.0619	H3-C9-C8	179.23

Dodatek H

Tabela H.1: Własności elektryczne cząsteczki etylenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	22.036	24.585	35.473	12.361	27.365	7508	2307	2116	1643	2006	1431	4418
/Pol	22.572	24.395	36.207	12.821	27.725	11050	2752	2977	2320	2682	1550	5977
/aug-cc-pVTZ	22.589	24.352	36.361	12.981	27.767	8453	2306	2571	1724	2632	1473	4998
PBE0/Z3Pol	21.539	25.308	34.601	11.644	27.149	6932	2951	3731	1670	2157	1815	4980
/Pol	22.169	25.272	35.322	11.909	27.588	10630	3682	5053	2405	2833	1991	6765
/aug-cc-pVTZ	22.362	25.141	35.440	11.934	27.648	7806	3099	4441	1787	2766	1954	5672
B3LYP/Z3Pol	21.814	25.737	35.192	11.911	27.581	8634	3625	4365	2026	2821	2221	6152
/Pol	22.592	25.745	35.825	11.972	28.054	12730	4317	5986	2892	3544	2355	8123
/aug-cc-pVTZ	22.751	25.445	35.823	11.955	28.006	9601	3570	5175	2120	3404	2301	6799
CCSD/Z3Pol	22.155	25.359	33.619	10.245	27.044	7531	3282	4874	1772	2469	1964	5619
/Pol	21.902	25.027	34.238	11.108	27.056	10120	3545	5446	2271	2811	1907	6618
/aug-cc-pVTZ	21.834	24.741	34.209	11.208	26.928	7152	2926	4646	1647	2518	1739	5306

Tabela H.2: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki acetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_y	μ_z	$\bar{\mu}$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{yz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	-0.1166	-0.1604	0.1983	33.038	53.520	63.530	17.403	40.414	50.029
/Pol	-0.1244	-0.1704	0.2110	33.712	53.355	64.211	17.334	40.229	50.426
/aug-cc-pVTZ	-0.1216	-0.1676	0.2071	33.785	53.532	64.418	17.424	40.425	50.578
PBE0/Z3Pol	-0.1048	-0.1212	0.1602	32.494	55.782	62.985	18.359	42.108	50.420
/Pol	-0.1126	-0.1295	0.1716	33.237	55.945	63.894	18.508	42.273	51.025
/aug-cc-pVTZ	-0.1108	-0.1281	0.1694	33.490	56.049	64.075	18.545	42.263	51.205
B3LYP/Z3Pol	-0.1009	-0.1123	0.1510	32.932	56.777	64.035	18.693	42.926	51.248
/Pol	-0.1100	-0.1210	0.1635	33.835	56.965	64.951	18.810	42.953	51.917
/aug-cc-pVTZ	-0.1088	-0.1206	0.1624	34.022	56.850	64.920	18.815	42.807	51.931
CCSD/Z3Pol	-0.0885	-0.1040	0.1366	33.314	53.361	59.308	15.400	35.608	48.661
/Pol	-0.0962	-0.1143	0.1494	33.014	53.298	60.100	15.929	36.836	48.804
/aug-cc-pVTZ	-0.0996	-0.1196	0.1556	32.876	53.067	60.128	16.018	37.011	48.690

Tabela H.3: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki acetyloetylenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{yyz}	β_{yzz}	β_{xxy}	β_{xxz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	-13.17	5.394	0.519	-3.090	5.202	4.745	-1.271	7672	9235	8424	3391	3683	5412	10060
/Pol	-12.26	3.529	10.47	6.160	2.964	3.022	-7.139	10360	10150	10260	3954	4640	5416	11760
/aug-cc-pVTZ	-13.67	10.18	5.533	3.444	6.690	8.178	-10.36	9035	9762	9152	3681	4272	5386	10930
PBE0/Z3Pol	-3.182	20.19	11.01	4.964	2.215	3.829	-17.47	7829	12620	13010	3794	4126	7070	12690
/Pol	-2.247	15.42	22.69	14.59	-0.232	1.596	-22.75	10780	14010	15530	4493	5251	7111	14800
/aug-cc-pVTZ	-3.947	22.39	16.81	10.70	3.305	7.737	-25.25	8991	13580	14140	4113	4777	7096	13740
B3LYP/Z3Pol	-5.554	20.60	10.79	5.240	3.205	5.202	-17.49	9925	15250	15640	4826	5318	8333	15550
/Pol	-4.404	14.63	24.18	16.55	0.274	2.096	-23.17	13130	16760	18350	5593	6605	8245	17830
/aug-cc-pVTZ	-7.592	23.34	17.79	11.38	3.452	9.159	-25.31	10930	15870	16720	5011	5933	8135	16340
CCSD/Z3Pol	-11.26	7.288	6.229	-0.674	3.242	5.073	-5.115	8480	12850	15240	3797	4282	7359	13490
/Pol	-7.855	6.567	15.25	7.358	1.245	3.080	-11.72	10430	13130	16170	4130	4878	7017	14360
/aug-cc-pVTZ	-8.779	11.46	10.11	4.744	3.710	6.796	-12.95	8425	11990	14170	3543	4161	6665	12670

Tabela H.4: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki gem-diacetylouetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	-0.2328	43.858	86.558	83.828	41.403	71.415
/Pol	-0.2449	44.485	86.685	84.566	41.181	71.912
/aug-cc-pVTZ	-0.2400	44.671	86.963	84.807	41.256	72.147
PBE0/Z3Pol	-0.1491	43.306	91.592	82.728	44.521	72.542
/Pol	-0.1592	43.966	92.340	83.819	44.726	73.375
/aug-cc-pVTZ	-0.1556	44.351	92.590	84.060	44.590	73.667
B3LYP/Z3Pol	-0.1378	43.933	93.133	83.963	45.316	73.676
/Pol	-0.1487	44.749	93.903	85.097	45.396	74.583
/aug-cc-pVTZ	-0.1465	45.027	93.921	85.140	45.149	74.696
CCSD/Z3Pol	-0.1306	44.263	85.874	78.198	38.353	69.445
/Pol	-0.1442	43.724	86.313	79.065	39.467	69.701
/aug-cc-pVTZ	-0.1535	43.590	86.149	79.102	39.510	69.614

Tabela H.5: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolarizowaność) cząsteczki gem-diacetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	71.42	-7.527	1.602	39.30	9320	16320	9345	4154	5031	9653	14530
/Pol	66.00	-9.684	16.85	43.90	11450	17380	11500	4983	6304	9650	16440
/aug-cc-pVTZ	74.81	-5.733	9.832	47.35	10490	16840	10320	4545	5778	9585	15490
PBE0/Z3Pol	74.85	-7.273	36.04	62.17	10020	24270	17420	4831	5513	12580	19510
/Pol	62.87	-9.314	54.88	65.06	12450	25800	18200	5831	7078	12640	21510
/aug-cc-pVTZ	72.56	-4.235	45.69	68.41	10980	25300	17070	5340	6459	12570	20420
B3LYP/Z3Pol	81.36	-7.866	35.16	65.19	12590	28220	19180	5889	7125	14330	22940
/Pol	71.95	-11.95	54.14	68.48	15310	30430	22240	7280	8799	14500	25830
/aug-cc-pVTZ	80.11	-5.112	44.43	71.66	13210	29190	20420	6521	7974	14230	24050
CCSD/Z3Pol	42.16	-4.620	13.37	30.55	10560	23700	19640	4886	5714	11980	19810
/Pol	38.38	-5.501	30.71	38.15	11980	23820	20470	5446	6556	11680	20730
/aug-cc-pVTZ	46.71	-2.016	23.99	41.21	10170	22200	18090	4647	5589	11180	18660

Tabela H.6: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki cis-diacetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_y	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	-0.0670	44.012	73.345	104.99	52.821	74.116
/Pol	-0.0705	44.723	73.282	105.50	52.666	74.502
/aug-cc-pVTZ	-0.0667	44.921	73.492	105.93	52.871	74.781
PBE0/Z3Pol	-0.0582	43.370	76.221	106.57	54.747	75.387
/Pol	-0.0632	44.210	76.530	107.71	54.996	76.150
/aug-cc-pVTZ	-0.0598	44.497	76.679	108.11	55.092	76.429
B3LYP/Z3Pol	-0.0578	43.964	77.461	108.37	55.792	76.598
/Pol	-0.0646	44.998	77.819	109.58	55.932	77.466
/aug-cc-pVTZ	-0.0619	45.159	77.719	109.68	55.878	77.519
CCSD/Z3Pol	-0.0464	44.430	73.700	95.839	44.664	71.323
/Pol	-0.0530	43.984	73.678	97.233	46.217	71.632
/aug-cc-pVTZ	-0.0565	43.787	73.361	97.577	46.660	71.575

Tabela H.7: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki cis-diacetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{yyy}	β_{xxy}	β_{zzy}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	15.53	-6.679	-24.10	-9.149	8916	11140	22770	4315	5593	9344	16270
/Pol	16.01	-12.83	2.969	3.689	11790	12420	24860	5063	6706	8882	18070
/aug-cc-pVTZ	16.03	-7.952	-5.721	1.414	10290	11950	23170	4730	5997	9076	17000
PBE0/Z3Pol	28.43	-12.46	-15.83	0.084	9575	15610	37290	4852	6462	11450	21600
/Pol	30.04	-19.39	13.77	14.65	12660	16890	40160	5605	7800	10830	23640
/aug-cc-pVTZ	28.67	-14.33	1.379	9.431	10580	16890	38190	5286	6938	11110	22470
B3LYP/Z3Pol	36.98	-15.44	-27.95	-3.846	12010	18220	43560	6062	8181	13280	25770
/Pol	35.43	-23.90	3.856	9.232	15620	21220	47250	7245	9897	12670	28740
/aug-cc-pVTZ	30.48	-18.42	-9.201	1.715	12710	19850	44120	6408	8614	12650	26410
CCSD/Z3Pol	18.48	-8.525	-7.152	1.682	10280	16160	42260	5075	6415	12210	23220
/Pol	22.07	-12.61	18.20	16.60	12360	16680	42440	5534	7108	11330	23890
/aug-cc-pVTZ	20.89	-7.849	11.77	14.89	10020	15110	39060	4732	5929	10980	21490

Tabela H.8: Własności elektryczne cząsteczki trans-diacetyloetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{yz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	43.968	92.256	99.730	43.778	92.185	78.651	8398	27520	19410	4829	5117	18770	22550
/Pol	44.698	92.410	100.31	43.678	91.864	79.139	10700	28770	21720	5681	6215	18120	24240
/aug-cc-pVTZ	44.823	92.719	100.72	43.911	92.335	79.421	9406	28200	20020	5219	5529	18240	23120
PBE0/Z3Pol	43.338	98.598	101.20	47.823	100.33	81.045	9069	39850	31490	5781	5861	26720	31430
/Pol	44.097	99.500	102.31	48.269	101.11	81.969	11700	41130	34760	6969	7276	25920	33580
/aug-cc-pVTZ	44.438	99.761	102.70	48.444	101.35	82.300	9758	40630	32860	6374	6401	26180	32230
B3LYP/Z3Pol	43.926	100.34	102.94	48.722	102.26	82.402	11410	47230	37620	7290	7527	30510	37380
/Pol	44.861	101.32	104.11	49.110	102.90	83.430	14360	47670	40560	8716	9136	29250	39360
/aug-cc-pVTZ	45.096	101.32	104.22	49.242	102.99	83.545	11830	46580	38120	7903	7976	29350	37400
CCSD/Z3Pol	44.367	89.371	91.211	37.962	80.218	74.983	9710	36270	36710	5560	5810	25850	31430
/Pol	43.888	90.226	92.483	39.376	83.116	75.532	11380	36590	37270	6094	6535	24680	31970
/aug-cc-pVTZ	43.728	90.133	92.788	39.726	83.774	75.550	9307	34610	34110	5214	5450	24070	29500

Tabela H.9: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki triacetyloetylenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_y	μ_z	$\bar{\mu}$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{yz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	-0.0567	0.1000	0.1150	54.693	115.68	131.32	-25.221	82.621	100.56
/Pol	-0.0584	0.1014	0.1170	55.456	115.99	131.93	-25.181	82.375	101.13
/aug-cc-pVTZ	-0.1429	0.1345	0.1962	54.798	115.55	132.49	-25.027	82.982	100.95
PBE0/Z3Pol	-0.0525	0.0511	0.0733	53.998	123.67	132.69	-27.653	88.646	103.45
/Pol	-0.0533	0.0519	0.0744	54.767	124.79	134.07	-27.894	89.294	104.54
/aug-cc-pVTZ	-0.1233	0.0650	0.1394	54.332	124.35	134.49	-27.794	89.626	104.39
B3LYP/Z3Pol	-0.0511	0.0480	0.0701	54.775	125.70	134.77	-28.175	90.208	105.08
/Pol	-0.0511	0.0488	0.0707	55.733	126.88	136.25	-28.384	90.738	106.29
/aug-cc-pVTZ	-0.1220	0.0640	0.1378	55.144	126.26	136.42	-28.270	90.999	105.94
CCSD/Z3Pol	-0.0471	0.0444	0.0647	55.196	114.14	119.00	-21.593	71.995	96.112
/Pol	-0.0462	0.0479	0.0665	54.531	115.04	120.67	-22.394	74.419	96.747
/aug-cc-pVTZ	-0.1091	0.0581	0.1236	53.554	113.93	120.67	-22.216	74.688	96.051

Tabela H.10: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki triacetyloetylenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{yyz}	β_{yzz}	β_{xxy}	β_{xxz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	-12.02	-89.83	-9.582	19.66	5.646	14.00	-48.51	11020	27970	20780	5625	7326	23040	26350
/Pol	-13.83	-83.66	-16.73	2.898	9.799	13.38	-44.90	13500	29280	23630	6741	8680	22300	28370
/aug-cc-pVTZ	-1.494	-102.6	-24.30	20.06	8.122	12.86	-58.56	11790	29020	21080	6062	7701	22820	27010
PBE0/Z3Pol	12.57	-65.36	-46.31	13.95	7.712	12.50	-56.22	12060	42140	39260	6620	8257	30360	36790
/Pol	12.75	-57.58	-56.73	-4.022	12.38	11.74	-52.01	14920	43800	43050	8143	9968	29540	39410
/aug-cc-pVTZ	37.00	-67.47	-68.19	19.51	10.30	10.18	-70.57	12230	43880	40370	7368	8826	30450	37950
B3LYP/Z3Pol	-3.326	-68.82	-42.67	22.97	8.139	16.65	-51.11	15130	52350	46070	8589	10360	34700	44170
/Pol	8.924	-70.16	-56.65	6.508	14.83	14.90	-59.51	18320	50800	50880	10140	12500	33330	46390
/aug-cc-pVTZ	36.27	-78.82	-69.36	32.53	13.02	12.24	-81.36	14710	49980	47180	9082	10960	33950	43970
CCSD/Z3Pol	-15.36	-21.38	-8.616	-6.896	6.996	11.11	-1.110	12670	38970	53100	6725	8107	29110	38530
/Pol	14.66	-15.80	-20.05	-23.57	9.663	9.100	-11.87	14270	39230	52960	7456	8939	27990	39050
/aug-cc-pVTZ	-3.967	-13.91	-21.65	-11.84	8.008	7.414	-3.808	11630	37280	49420	6251	7405	27690	36200

Tabela H.11: Własności elektryczne cząsteczki tetraacetyloetyleny (TEE). Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	65.162	147.73	167.53	94.044	126.81	13940	34870	6510	7212	10140	38100	33250
/Pol	66.011	148.26	168.09	93.750	127.45	16630	36160	10780	8635	11590	37210	35690
/aug-cc-pVTZ	66.255	148.63	168.85	94.128	127.91	15680	35630	7588	8046	10810	37550	34340
PBE0/Z3Pol	64.380	159.77	168.00	99.760	130.72	15290	53070	38910	8692	11300	47190	48330
/Pol	65.226	161.33	169.52	100.45	132.03	18420	55110	43590	10600	13180	46260	51440
/aug-cc-pVTZ	65.701	161.71	170.25	100.55	132.55	16560	54970	41310	9885	12160	46810	50110
B3LYP/Z3Pol	65.342	162.32	170.45	101.29	132.70	19610	65380	47540	12010	14580	53430	58510
/Pol	66.395	163.97	172.07	101.87	134.15	22860	64160	53640	13330	16640	51710	60800
/aug-cc-pVTZ	66.791	164.17	172.63	101.87	134.53	20080	63250	50060	12350	15220	52140	58560
CCSD/Z3Pol	65.785	146.49	149.59	82.299	120.62	15890	51400	70300	8775	10900	44400	53150
/Pol	64.977	147.81	151.61	84.797	121.47	17450	51210	68950	9668	11610	43350	53370
/aug-cc-pVTZ	64.715	147.71	152.45	85.464	121.63	15060	48660	62530	8298	9921	42760	49640

Tabela H.12: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki cyjanoetylenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_y	μ_z	$\bar{\mu}$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{yz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	-1.3133	-1.1042	1.7158	28.110	42.789	53.131	11.675	29.718	41.343
/Pol	-1.3175	-1.1156	1.7264	28.355	43.014	53.811	12.047	30.416	41.727
/aug-cc-pVTZ	-1.3182	-1.1159	1.7271	28.543	43.133	53.979	12.062	30.417	41.885
PBE0/Z3Pol	-1.2314	-0.9996	1.5860	27.927	44.690	52.561	12.314	30.493	41.726
/Pol	-1.2281	-1.0006	1.5841	28.270	45.306	53.539	12.880	31.559	42.372
/aug-cc-pVTZ	-1.2317	-1.0049	1.5896	28.604	45.262	53.592	12.817	31.280	42.486
B3LYP/Z3Pol	-1.2332	-0.9969	1.5857	28.212	45.407	53.337	12.520	31.067	42.319
/Pol	-1.2285	-0.9944	1.5805	28.689	46.099	54.347	13.104	32.092	43.045
/aug-cc-pVTZ	-1.2303	-0.9989	1.5848	28.997	45.827	54.211	12.987	31.633	43.012
CCSD/Z3Pol	-1.2182	-0.9698	1.5571	28.911	43.551	50.274	10.501	26.244	40.912
/Pol	-1.1946	-0.9611	1.5332	28.356	43.758	51.055	11.194	27.907	41.056
/aug-cc-pVTZ	-1.2119	-0.9797	1.5584	28.371	43.487	51.056	11.205	27.872	40.971

Tabela H.13: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki cyjanoetylenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{yyz}	β_{yzz}	β_{xxy}	β_{xxz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxx}	γ_{yyy}	γ_{zzz}	γ_{xxy}	γ_{xxz}	γ_{yzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	12.48	36.59	2.580	2.129	16.15	19.08	-36.62	4730	4510	3531	1569	1789	2629	4949
/Pol	8.580	34.93	1.295	2.490	16.18	19.15	-33.95	6374	5217	4501	1986	2315	2902	6100
/aug-cc-pVTZ	10.24	42.63	0.628	4.412	19.30	21.31	-40.58	5346	4734	3901	1736	2111	2743	5432
PBE0/Z3Pol	11.14	30.14	5.287	2.461	12.64	15.67	-31.55	4639	6367	6293	1723	1996	3561	6372
/Pol	4.158	23.86	4.918	2.720	11.18	14.55	-24.82	6578	7451	8004	2272	2678	3969	7974
/aug-cc-pVTZ	10.03	34.30	4.658	5.274	15.72	18.46	-36.20	5241	6819	7031	1941	2353	3749	7035
B3LYP/Z3Pol	11.82	34.72	6.234	3.754	14.64	18.45	-36.51	5784	7518	7505	2124	2525	4124	7671
/Pol	3.092	27.70	4.912	3.767	12.12	16.64	-27.44	7869	8785	9485	2757	3329	4577	9493
/aug-cc-pVTZ	10.96	39.84	5.579	6.905	18.30	21.94	-42.32	6341	7836	8200	2305	2878	4261	8253
CCSD/Z3Pol	-2.842	-0.861	-4.925	-10.39	11.60	13.53	-2.128	5244	6723	8010	1861	2236	3783	7147
/Pol	-5.418	-2.052	-4.555	-9.323	10.35	12.61	-0.205	6555	7212	8669	2201	2616	3900	7974
/aug-cc-pVTZ	-1.669	6.542	-5.295	-7.327	13.06	14.63	-7.885	5099	6319	7491	1803	2214	3566	6815

Tabela H.14: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki gem-dicyljanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	-1.9392	34.677	63.605	66.241	30.332	54.841
/Pol	-1.9556	34.750	64.398	66.886	30.967	55.345
/aug-cc-pVTZ	-1.9539	34.988	64.582	67.133	30.948	55.568
PBE0/Z3Pol	-1.7239	34.782	67.275	65.797	31.780	55.951
/Pol	-1.7224	34.948	68.719	66.910	32.904	56.859
/aug-cc-pVTZ	-1.7267	35.328	68.688	67.024	32.560	57.013
B3LYP/Z3Pol	-1.7196	35.121	68.273	66.663	32.377	56.686
/Pol	-1.7138	35.419	69.830	67.864	33.471	57.704
/aug-cc-pVTZ	-1.7175	35.759	69.539	67.778	32.935	57.692
CCSD/Z3Pol	-1.6912	36.060	64.575	63.245	27.874	54.627
/Pol	-1.6729	35.220	65.325	63.988	29.459	54.844
/aug-cc-pVTZ	-1.7022	35.219	65.077	64.045	29.356	54.780

Tabela H.15: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki gem-dicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	105.7	21.63	2.464	77.90	3734	6205	3729	1413	1864	4008	5648
/Pol	105.8	19.98	-0.381	75.24	4665	7097	4645	1813	2377	4351	6698
/aug-cc-pVTZ	112.6	22.49	-0.385	80.82	4149	6616	4019	1570	2159	4213	6134
PBE0/Z3Pol	76.71	16.14	18.22	66.64	3892	9738	7029	1634	2074	5563	7840
/Pol	72.86	13.11	18.34	62.59	5300	11290	8678	2256	2823	6160	9549
/aug-cc-pVTZ	80.60	17.96	19.31	70.72	4400	10490	7626	1868	2469	5878	8589
B3LYP/Z3Pol	84.86	18.16	18.57	72.95	4849	11240	8550	2004	2626	6306	9302
/Pol	82.58	14.18	16.95	68.23	6360	13020	10460	2735	3480	6974	11240
/aug-cc-pVTZ	89.91	20.91	19.53	78.21	5214	11860	8983	2199	2994	6569	9916
CCSD/Z3Pol	13.40	14.35	-2.230	15.31	4449	10050	8947	1817	2257	5389	8474
/Pol	16.97	12.28	-1.091	16.90	5301	10720	9472	2189	2682	5667	9314
/aug-cc-pVTZ	26.63	15.03	-1.050	24.37	4371	9692	8169	1793	2281	5308	8199

Tabela H.16: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki cis-dicyljanoetylen. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_y	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	-2.2537	34.871	55.868	78.717	37.983	56.485
/Pol	-2.2513	35.027	56.351	79.482	38.510	56.953
/aug-cc-pVTZ	-2.2530	35.285	56.543	79.811	38.574	57.213
PBE0/Z3Pol	-2.1097	34.825	58.402	79.333	38.568	57.520
/Pol	-2.0924	35.050	59.367	80.813	39.658	58.410
/aug-cc-pVTZ	-2.0999	35.474	59.334	80.910	39.365	58.573
B3LYP/Z3Pol	-2.1139	35.140	59.239	80.509	39.316	58.296
/Pol	-2.0943	35.493	60.313	82.106	40.396	59.304
/aug-cc-pVTZ	-2.0989	35.898	60.033	81.924	39.875	59.285
CCSD/Z3Pol	-2.1211	36.103	57.116	73.199	32.221	55.473
/Pol	-2.0698	35.302	57.504	74.491	34.039	55.766
/aug-cc-pVTZ	-2.0969	35.357	57.216	74.697	34.140	55.757

Tabela H.17: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki cis-dicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{yyy}	β_{xxy}	β_{zzy}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyy}	γ_{zzzz}	γ_{xyxy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	39.66	16.01	8.024	38.22	3651	5048	6435	1544	1660	3868	5856
/Pol	34.64	14.27	9.858	35.26	4909	5806	7786	1949	2186	4197	7033
/aug-cc-pVTZ	37.88	18.41	12.52	41.29	4094	5284	6852	1722	1872	4075	6314
PBE0/Z3Pol	39.13	10.63	15.86	39.37	3775	7204	13190	1745	1899	4987	8286
/Pol	30.58	5.953	17.70	32.54	5382	8414	15560	2308	2651	5472	10040
/aug-cc-pVTZ	38.90	13.11	21.38	44.03	4214	7653	13980	1959	2137	5206	8890
B3LYP/Z3Pol	42.48	10.99	14.03	40.50	4624	8531	15120	2146	2373	5648	9722
/Pol	32.01	4.620	14.04	30.40	6411	9932	17910	2794	3256	6187	11750
/aug-cc-pVTZ	42.46	14.46	20.04	46.18	5014	8828	15790	2317	2570	5799	10200
CCSD/Z3Pol	22.91	11.08	0.223	20.53	4319	7776	16400	1936	2220	5339	9497
/Pol	19.33	7.717	3.275	18.19	5442	8308	17330	2292	2651	5534	10410
/aug-cc-pVTZ	25.21	12.35	6.449	26.41	4248	7260	15560	1891	2151	5176	9101

Tabela H.18: Własności elektryczne cząsteczki trans-dicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{yz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	34.843	66.276	75.020	27.595	60.198	58.713	3354	9344	5506	1393	1561	6357	7365
/Pol	34.935	67.133	75.792	28.400	61.727	59.287	4510	10620	6681	1805	2053	6939	8681
/aug-cc-pVTZ	35.223	67.323	76.099	28.482	61.829	59.548	3876	9979	5846	1535	1744	6690	7928
PBE0/Z3Pol	34.819	70.765	75.557	30.000	64.710	60.380	3524	14140	11370	1615	1761	9600	11000
/Pol	34.985	72.412	76.936	31.314	67.322	61.444	5019	16210	13270	2252	2461	10410	12950
/aug-cc-pVTZ	35.429	72.318	77.055	31.236	66.970	61.601	3986	15120	12080	1819	1979	9969	11740
B3LYP/Z3Pol	35.132	71.903	76.680	30.567	65.982	61.238	4250	16100	13080	1978	2180	10630	12600
/Pol	35.426	73.686	78.146	31.897	68.605	62.419	6001	18470	15360	2730	3014	11560	14890
/aug-cc-pVTZ	35.852	73.296	78.027	31.706	67.951	62.392	4737	16920	13720	2148	2374	10950	13260
CCSD/Z3Pol	36.087	66.108	69.933	24.339	52.989	57.376	4024	13570	14440	1835	2057	9299	11680
/Pol	35.245	67.216	71.098	25.971	56.434	57.853	5090	14700	15220	2207	2471	9789	12790
/aug-cc-pVTZ	35.321	66.979	71.282	26.080	56.546	57.861	4080	13460	13680	1784	2001	9283	11470

Tabela H.19: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki tricyjanoetylenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_y	μ_z	$\bar{\mu}$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{yz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	0.9530	0.8537	1.2795	41.699	81.826	95.370	-15.469	55.272	72.965
/Pol	0.9502	0.8565	1.2792	41.738	83.026	96.232	-15.923	56.436	73.665
/aug-cc-pVTZ	0.9488	0.8561	1.2779	42.008	83.283	96.706	-15.984	56.607	73.999
PBE0/Z3Pol	0.8939	0.7370	1.1585	41.809	87.513	96.336	-17.031	58.652	75.219
/Pol	0.8842	0.7322	1.1480	41.920	89.592	98.056	-17.762	60.780	76.523
/aug-cc-pVTZ	0.8855	0.7345	1.1505	42.359	89.573	98.293	-17.733	60.500	76.742
B3LYP/Z3Pol	0.8956	0.7355	1.1589	42.175	88.796	97.673	-17.355	59.747	76.215
/Pol	0.8855	0.7292	1.1471	42.420	91.007	99.524	-18.094	61.881	77.650
/aug-cc-pVTZ	0.8855	0.7312	1.1484	42.833	90.687	99.489	-18.004	61.328	77.670
CCSD/Z3Pol	0.9163	0.7251	1.1685	43.363	82.544	88.473	-13.518	48.485	71.460
/Pol	0.8919	0.7141	1.1426	42.316	83.829	89.906	-14.432	51.355	72.017
/aug-cc-pVTZ	0.9002	0.7280	1.1577	42.326	83.609	90.284	-14.514	51.540	72.073

Tabela H.20: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki tricyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{yyz}	β_{yzz}	β_{xyy}	β_{xzz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	-20.73	-86.09	-7.699	-6.164	-4.258	-5.562	-53.70	3215	9402	5555	1499	1749	8110	8178
/Pol	-19.73	-87.11	-6.956	-8.315	-3.571	-5.703	-54.17	4182	10560	6918	1926	2291	8731	9511
/aug-cc-pVTZ	-20.60	-88.72	-6.670	-8.583	-5.050	-5.971	-55.99	3750	10030	5931	1640	1959	8569	8809
PBE0/Z3Pol	-7.192	-46.71	-28.47	-17.12	-2.681	-2.980	-42.33	3509	15040	13910	1756	1959	11260	12480
/Pol	-3.439	-47.17	-31.36	-19.08	-0.668	-2.721	-41.81	4907	16970	16020	2435	2747	12110	14500
/aug-cc-pVTZ	-5.020	-46.73	-31.42	-20.32	-3.498	-3.571	-44.62	4056	16010	14550	1958	2224	11730	13290
B3LYP/Z3Pol	-7.740	-51.50	-29.81	-14.28	-2.440	-3.020	-43.45	4296	17070	15950	2152	2435	12370	14250
/Pol	-4.253	-53.31	-31.90	-15.11	0.237	-2.540	-42.33	5875	19280	18450	2962	3359	13320	16580
/aug-cc-pVTZ	-5.712	-51.54	-32.69	-17.75	-3.536	-4.011	-46.20	4758	17900	16490	2309	2664	12790	14940
CCSD/Z3Pol	-17.94	8.245	-3.759	-20.65	-3.012	-2.492	-18.83	3967	14540	19760	1987	2254	10660	13610
/Pol	-16.08	4.303	-5.955	-23.02	-1.584	-2.566	-20.64	4910	15520	20450	2398	2724	11260	14730
/aug-cc-pVTZ	-17.66	0.201	-6.153	-23.74	-3.649	-3.138	-5.454	4085	14350	18560	1940	2221	10850	13400

Tabela H.21: Własności elektryczne cząsteczki tetracyanoetyleny (TCNE). Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	48.527	102.48	119.00	63.837	90.002	3278	11540	392.4	1626	1860	13540	9852
/Pol	48.525	104.20	120.08	65.085	90.935	4214	12870	1880	2072	2403	14510	11390
/aug-cc-pVTZ	48.813	104.50	120.72	65.325	91.344	3791	12290	600.3	1763	2091	14320	10610
PBE0/Z3Pol	48.684	110.81	119.75	67.045	93.081	3685	18780	13540	1947	2105	17230	15710
/Pol	48.763	113.66	121.85	69.356	94.758	5009	20190	15390	2632	2869	18090	17550
/aug-cc-pVTZ	49.219	113.64	122.21	69.106	95.023	4153	19810	14020	2130	2389	17880	16560
B3LYP/Z3Pol	49.090	112.40	121.30	68.197	94.263	4506	21190	15910	2405	2651	18670	17810
/Pol	49.322	115.37	123.52	70.477	96.071	6046	23520	18240	3284	3548	19900	20250
/aug-cc-pVTZ	49.802	115.11	123.69	69.994	96.201	4881	22090	16280	2527	2873	19250	18510
CCSD/Z3Pol	50.533	103.43	108.59	55.657	87.518	4077	18550	26550	2190	2407	15970	18060
/Pol	49.273	105.24	110.40	58.717	88.304	4994	19690	26810	2625	2870	17040	19310
/aug-cc-pVTZ	49.270	105.08	111.07	59.033	88.473	4175	18390	24330	2120	2371	16650	17840

Tabela H.22: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki acetylotricyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_y	μ_z	$\bar{\mu}$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{yz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	1.4258	1.2100	1.8700	52.186	113.85	130.34	8.9020	73.000	98.792
/Pol	1.4241	1.2087	1.8679	52.356	115.31	131.33	8.5574	73.811	99.665
/aug-cc-pVTZ	1.4701	1.2192	1.9099	51.869	115.22	132.07	8.6924	74.776	99.720
PBE0/Z3Pol	1.3692	1.1249	1.7720	52.093	122.97	131.13	9.6046	77.105	102.06
/Pol	1.3581	1.1147	1.7570	52.348	125.55	133.11	9.2576	78.906	103.67
/aug-cc-pVTZ	1.3970	1.1226	1.7922	52.140	125.28	133.41	9.4123	79.221	103.61
B3LYP/Z3Pol	1.3748	1.1311	1.7803	52.576	124.75	132.82	9.7349	78.364	103.38
/Pol	1.3609	1.1181	1.7613	53.009	127.46	134.93	9.3716	80.115	105.13
/aug-cc-pVTZ	1.3984	1.1232	1.7936	52.734	126.92	134.97	9.5471	80.243	104.88
CCSD/Z3Pol	1.3268	1.0453	1.6891	53.906	114.30	118.89	7.5800	64.172	95.699
/Pol	1.2972	1.0274	1.6548	52.775	116.06	120.79	7.5340	67.060	96.542
/aug-cc-pVTZ									

Tabela H.23: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki acetylotricyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{yyz}	β_{yzz}	β_{xxy}	β_{xxz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	25.23	-89.14	82.97	61.58	-15.77	-23.38	21.03	4970	15910	925.0	2365	2939	17530	13500
/Pol	28.99	-95.06	90.58	65.67	-18.59	-25.29	23.24	6218	17230	2804	2946	3658	18230	15180
/aug-cc-pVTZ	24.15	-101.9	87.63	61.59	-20.28	-24.76	15.28	5561	16720	380.6	2637	3331	18540	14340
PBE0/Z3Pol	32.92	-24.59	81.57	60.76	-15.71	-20.46	50.06	5401	23910	16620	2786	3224	20800	19910
/Pol	34.29	-37.39	86.36	62.26	-17.46	-21.04	47.31	7120	26000	18970	3695	4253	21750	22300
/aug-cc-pVTZ	23.70	-45.22	80.27	52.58	-20.42	-21.54	31.20	5805	25050	16650	3127	3666	21750	20920
B3LYP/Z3Pol	30.38	-42.98	79.06	56.28	-18.22	-24.46	36.14	6680	27020	19640	3503	4120	22720	22810
/Pol	34.05	-51.12	85.25	59.23	-19.88	-25.05	37.49	8587	29530	22610	4534	5241	23650	25520
/aug-cc-pVTZ	19.06	-59.49	77.51	47.05	-23.89	-25.64	16.89	6807	27840	19680	3716	4410	23380	23470
CCSD/Z3Pol	56.97	139.3	96.58	91.83	-12.82	-15.54	145.9	5982	24910	34020	3081	3509	21580	24250
/Pol	60.07	125.5	103.4	95.41	-13.81	-15.85	146.0	7071	25950	33860	3612	4089	22370	25410
/aug-cc-pVTZ														

Tabela H.24: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki gem-diacetylodicyjanoetylenu. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	2.3244	56.000	126.09	139.14	77.444	107.08
/Pol	2.3233	56.370	127.27	140.00	78.048	107.88
/aug-cc-pVTZ	2.3261	56.657	127.56	140.60	78.242	108.27
PBE0/Z3Pol	2.1503	55.725	136.23	140.42	82.680	110.79
/Pol	2.1335	56.175	138.48	142.27	84.264	112.31
/aug-cc-pVTZ	2.1393	56.666	138.57	142.73	84.061	112.66
B3LYP/Z3Pol	2.1606	56.397	138.34	142.34	84.014	112.36
/Pol	2.1388	57.055	140.72	144.34	85.532	114.04
/aug-cc-pVTZ	2.1413	57.347	140.36	144.39	85.100	114.03
CCSD/Z3Pol	2.0172	57.483	125.95	128.25	69.645	103.89
/Pol	1.9828	56.486	127.65	130.08	72.410	104.74
/aug-cc-pVTZ	2.0173	56.383	127.52	130.75	72.806	104.88

Tabela H.25: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki gem-diacetylodicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{zzz}	β_{xxz}	β_{yyz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	-248.6	-48.55	150.7	-87.87	7004	21000	1561	3254	4360	21310	17480
/Pol	-257.8	-52.77	158.3	-91.36	8549	19950	4521	3674	5275	20250	18280
/aug-cc-pVTZ	-267.7	-51.48	159.7	-95.69	7920	21650	2370	3615	4776	21660	18410
PBE0/Z3Pol	-99.43	-43.26	161.6	11.35	7753	30740	19620	3896	4763	25470	25270
/Pol	-109.9	-44.61	174.8	12.17	9742	32940	22850	5046	5992	26100	27960
/aug-cc-pVTZ	-120.1	-45.32	163.2	-1.332	8444	31930	21060	4480	5307	25930	26570
B3LYP/Z3Pol	-124.0	-52.36	158.7	-10.60	9403	34830	23270	4821	5861	27500	28770
/Pol	-136.5	-53.96	173.0	-10.48	11980	37260	27820	6256	7469	28520	32310
/aug-cc-pVTZ	-146.4	-53.86	158.2	-25.24	9990	35800	25240	5405	6445	28140	30200
CCSD/Z3Pol	222.5	-35.06	175.5	217.8	8370	32670	37000	4251	4912	27490	30270
/Pol	193.9	-35.03	191.9	210.5	9599	33340	36460	4874	5588	27910	31230
/aug-cc-pVTZ	176.2	-34.54	189.5	198.7	8201	31660	32410	4125	4716	27430	28960

Tabela H.26: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki cis-diacetylodicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_y	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	2.7408	56.294	123.40	144.21	79.579	107.97
/Pol	2.7394	56.657	124.59	145.09	80.173	108.78
/aug-cc-pVTZ	2.7392	56.951	124.89	145.75	80.424	109.20
PBE0/Z3Pol	2.6291	55.941	133.27	144.87	83.734	111.36
/Pol	2.6114	56.369	135.56	146.73	85.326	112.89
/aug-cc-pVTZ	2.6166	56.863	135.64	147.19	85.142	113.23
B3LYP/Z3Pol	2.6383	56.633	135.36	146.92	85.098	112.97
/Pol	2.6158	57.268	137.78	148.92	86.621	114.66
/aug-cc-pVTZ	2.6174	57.556	137.41	148.94	86.199	114.64
CCSD/Z3Pol	2.5706	57.638	123.56	129.95	69.338	103.72
/Pol	2.5130	56.601	125.19	132.02	72.247	104.60
/aug-cc-pVTZ	2.5408	56.510	125.03	132.79	72.711	104.78

Tabela H.27: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolarizowaność) cząsteczki cis-diacetylodicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{yyy}	β_{xxy}	β_{zzy}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	2.295	-35.66	110.8	46.46	7392	19310	3161	3427	4671	22870	18360
/Pol	9.480	-42.03	141.7	65.49	9051	20730	5545	4201	5603	23180	20260
/aug-cc-pVTZ	4.280	-40.88	116.9	48.18	8330	20070	3499	3771	5080	23130	19170
PBE0/Z3Pol	30.73	-36.25	120.2	68.81	7980	29530	23050	4021	5208	27060	26630
/Pol	38.86	-39.68	128.5	76.61	10110	31940	26180	5165	6479	27530	29320
/aug-cc-pVTZ	25.51	-41.48	118.5	61.52	8749	30840	24280	4513	5744	27230	27770
B3LYP/Z3Pol	24.97	-43.39	111.4	55.79	9973	33750	27780	5081	6636	29800	30910
/Pol	35.62	-46.67	121.7	66.39	12400	36710	31550	6412	8122	30270	34050
/aug-cc-pVTZ	17.62	-49.34	108.8	46.25	10360	34690	28580	5444	7009	29550	31530
CCSD/Z3Pol	60.29	-30.87	139.0	101.1	8633	29990	47020	4330	5344	27230	31890
/Pol	69.17	-32.26	152.4	113.6	9880	30960	46520	4965	6002	27660	32920
/aug-cc-pVTZ	61.98	-32.15	151.6	108.9	8404	29090	42390	4158	5061	27190	30540

Tabela H.28: Własności elektryczne cząsteczki trans-diacetylodicyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{yz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	56.190	125.79	142.17	17.360	84.597	108.05	7285	22180	3637	3615	4592	24160	19570
/Pol	56.564	127.04	143.02	16.667	84.746	108.88	8891	23420	6008	4414	5524	24490	21430
/aug-cc-pVTZ	56.857	127.33	143.68	17.237	85.307	109.29	8220	22890	4080	4026	5059	24510	20480
PBE0/Z3Pol	55.826	135.92	142.89	19.147	90.121	111.55	7869	32780	23030	4284	5158	28500	27910
/Pol	56.268	138.29	144.69	18.470	91.197	113.08	9939	34920	25850	5443	6359	28770	30370
/aug-cc-pVTZ	56.778	138.36	145.20	19.020	91.355	113.45	8659	34010	23940	4866	5719	28650	29020
B3LYP/Z3Pol	56.421	137.94	144.81	19.441	91.577	113.06	9599	36690	26020	5147	6093	30400	31120
/Pol	57.055	140.44	146.73	18.718	92.565	114.74	12220	40160	30760	6900	7922	31530	35170
/aug-cc-pVTZ	57.468	140.16	146.94	19.345	92.560	114.86	10260	38210	28340	5882	6976	31170	32970
CCSD/Z3Pol	57.526	125.55	128.18	14.736	73.922	103.75	8500	33220	46400	4482	5227	28930	33080
/Pol	56.524	127.33	130.15	14.647	76.581	104.67	9715	34000	46010	5129	5897	29320	34080
/aug-cc-pVTZ	56.429	127.15	130.93	14.949	77.159	104.84	8321	32240	42080	4362	5023	28910	31850

Tabela H.29: Własności elektryczne (moment dipolowy, polaryzowalność dipolowa) cząsteczki triacetylocyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	μ_y	μ_z	$\bar{\mu}$	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{yz}	$\Delta\alpha$	$\bar{\alpha}$
SCF/Z3Pol	-1.3207	-1.1218	1.7328	60.479	136.27	154.35	-8.7725	87.592	117.03
/Pol	-1.3214	-1.1223	1.7337	61.075	137.15	155.09	-8.3945	87.667	117.77
/aug-cc-pVTZ	-1.3053	-1.1289	1.7258	59.997	137.59	156.72	-8.5660	89.951	118.10
PBE0/Z3Pol	-1.2657	-1.0301	1.6319	59.918	147.32	155.15	-9.6302	93.075	120.80
/Pol	-1.2737	-1.0189	1.6311	59.410	149.17	156.76	-9.3850	95.184	121.78
/aug-cc-pVTZ	-1.2561	-1.0282	1.6233	59.845	149.42	157.57	-9.4902	95.343	122.28
B3LYP/Z3Pol	-1.2699	-1.0350	1.6383	60.672	149.58	157.29	-9.7882	94.536	122.51
/Pol	-1.2709	-1.0182	1.6285	60.389	151.49	158.98	-9.6606	96.529	123.62
/aug-cc-pVTZ	-1.2575	-1.0276	1.6240	60.668	151.53	159.57	-9.6714	96.601	123.92
CCSD/Z3Pol	-1.2474	-0.9702	1.5803	61.501	135.62	139.16	-7.3094	76.999	112.09
/Pol	-1.2204	-0.9545	1.5493	60.600	137.16	141.19	-7.2479	79.648	112.98
/aug-cc-pVTZ	-1.2333	-0.9644	1.5656						

Tabela H.30: Własności elektryczne (pierwsza i druga hiperpolaryzowaność) cząsteczki triacetylocyjanoetyleny. Wyniki w jednostkach atomowych.

metoda/baza	β_{yyy}	β_{zzz}	β_{yyz}	β_{yzz}	β_{xxy}	β_{xzz}	$\bar{\beta}$	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\bar{\gamma}$
SCF/Z3Pol	21.89	168.9	-69.68	-46.91	20.98	26.41	-46.95	10160	27190	4653	4984	6835	29430	24900
/Pol	17.57	174.0	-78.66	-54.90	24.20	28.25	-42.00	12230	28450	7820	6017	8005	29240	27010
/aug-cc-pVTZ	13.58	185.3	-72.87	-57.88	23.45	27.59	-45.49	10940	28140	3175	5530	7234	30140	25610
PBE0/Z3Pol	6.457	76.88	-78.31	-53.60	21.50	23.76	3.476	11050	40560	29230	5884	7538	35580	35770
/Pol	7.563	80.78	-92.10	-55.34	23.36	26.46	5.766	13750	43610	33010	7375	9104	35530	38880
/aug-cc-pVTZ	1.219	89.27	-77.08	-58.27	23.92	24.21	1.548	11300	42360	30090	6694	8035	36040	37060
B3LYP/Z3Pol	6.850	100.1	-70.82	-55.53	24.43	30.75	-11.48	13900	48060	38840	7880	10300	41700	44110
/Pol	11.22	105.0	-95.10	-52.11	28.81	31.54	-9.890	16920	49270	39820	9210	11500	39310	45210
/aug-cc-pVTZ	6.088	102.8	-74.45	-52.50	28.85	29.04	-13.63	13530	47780	36060	8154	9877	39400	42450
CCSD/Z3Pol	-5.002	-105.5	-78.09	-45.88	19.02	19.60	75.50	11730	40760	55120	6183	7515	35340	41150
/Pol	-12.34	-100.5	-86.21	-54.12	22.62	20.02	82.60	13290	41160	55170	6970	8266	35140	42070
/aug-cc-pVTZ														

Dodatek I

Tabela I.1: Przeliczenie jednostek układu jednostek atomowych na jednostki układu SI

Energia:	$1E_h = 4.3597482 \cdot 10^{18} J$
Odległość:	$1a_0 = 0.52917749 \cdot 10^{-10} m$
μ :	$1ea_0 = 8.478358 \cdot 10^{-30} Cm$
Θ :	$1ea_0^2 = 4.486554 \cdot 10^{-40} Cm^2$
α :	$1e^2 a_0^2 E_h^{-1} = 1.648778 \cdot 10^{-41} C^2 m^2 J^{-1}$
β :	$1e^3 a_0^3 E_h^{-2} = 3.206361 \cdot 10^{-53} C^3 m^3 J^{-2}$
γ :	$1e^4 a_0^4 E_h^{-3} = 6.235378 \cdot 10^{-65} C^4 m^4 J^{-3}$